

東京大学大学院新領域創成科学研究科
環境システム学専攻

平成 30 年度
修士論文

三元触媒の劣化に伴う
自動車排出ガス中の揮発性有機化合物の排出特性

2019 年 2 月 21 日提出

指導教員 戸野倉 賢一 教授

小林 修

目次

1. 背景	2
1.1 揮発性有機化合物（VOC）	2
1.2 自動車から排出される VOC	7
1.3 三元触媒	8
1.4 コールドスタート（冷機始動）	10
1.5 国内の自動車事情	13
2. 研究目的	15
3. 実験手法	16
3.0 実験概要	16
3.1 試験車両	22
3.2 飛行時間質量分析装置（TOF-MS）	24
3.3 今回使用する TOF-MS の概要	27
4 結果と考察	33
4.1 TOF-MS の測定結果	33
4.2 三元触媒の温度と非メタン炭化水素の濃度の経時変化	44
4.3 各 VOC 成分の排出係数	56
4.4 化合物群ごとの排出特性	65
4.5 環境影響	69
4.6 各走行パターンの結果	73
6 結言	76
7 今後の展望	77
8 謝辞	78
9 参考文献	80

1. 背景

1.1 揮発性有機化合物 (VOC)

大気中に排出、または飛散される際に気体である有機化合物は揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds: VOC)と呼ばれる。VOC の具体的な成分としてはトルエン、キシレン、酢酸エチルなどが挙げられる。大気中に排出された VOC はそれ自体が人体の呼吸器系などに悪影響を及ぼすだけでなく、太陽光の紫外線の照射を受けて光酸化反応により光化学オキシダントへと変化し大気環境に多大な影響を及ぼす。また、VOC は近年 PM2.5 といった指標で問題視されている浮遊粒子状物質 (PM) ・二次有機エアロゾル (secondary organic aerosol: SOA) の主要な生成源の一つでもある。

光化学オキシダントとは大気中の VOC と窒素酸化物 (NO_x) が太陽光中の紫外線の照射を受けて光化学反応することで生じるオゾン (O_3) やペルオキシアセチルナイトレート (PANs) 等の酸化性物質の総称である。光化学オキシダントは光化学スモッグと呼ばれる大気環境問題を引き起こし、また高濃度では人間の健康に悪影響を及ぼすほか、農作物への悪影響も指摘されている。VOC は成分ごとに光化学反応性が異なるため、VOC 単位増加量あたりの最大オゾン生成量を表す指標である最大オゾン生成能 (Maximum Incremental Reactivity: MIR) も成分ごとによって異なる。表 1 に示すように、アルカンは比較的 MIR の値が低く、不飽和結合を有するアルケン、芳香族の MIR は比較的高い数値を示すといった傾向がみられる。

国内では、光化学オキシダント対策が進められており、図 1-1 に示すように VOC および NO_x の近年の大気中濃度は減少してきている一方で、対流圏オゾン濃度は横ばいないしは増加傾向にあり、光化学オキシダントの環境基準達成率も平成 26 年度において一般局で 0%、自排局で 3.6%と環境基準はほとんど達成されておらず、関東地方等を中心に依然として注意報の発令がみられる [1]。

前駆物質の濃度が減少しているにも関わらず対流圏オゾン濃度が減少しない理由の一つとして、対流圏におけるオゾンの生成挙動は NO_x と VOC 濃度のバランスに影響を受けることが挙げられる [2]。日中に生成される対流圏オゾン濃度は、当該地域の NO_x と VOC の排出量に対し

て非線形に変化し、図 1-2 に示すように、NO_x-sensitive (NO_x 排出量の削減でオゾン濃度が減少するが、VOC 排出量の削減ではほとんど減少しない状態) と VOC-sensitive (VOC 排出量の削減でオゾン濃度が減少するが、NO_x 排出量の削減ではほとんど減少しない、または、逆にオゾン濃度が増加する状態) というような 2 つの特徴的な状態が NO_x と VOC の排出量の関係において存在することが知られている [2]。

こうした複雑なオゾン生成機構を踏まえながら光化学オキシダント対策の手法を考える際に重要なツールとなるのが大気輸送モデル計算である。VOC 排出実態をより正確に把握することには大気輸送モデルの改良につながる。大気中に放出される VOC の成分や濃度、発生量を調べ、その結果をモデルに組み込むことで、複雑な経路を経て生成されるオゾンの分布をより正確に予測することができる。それゆえに VOC の排出実態を調べることは光化学オキシダント対策のために必要不可欠であるといえる。

また VOC 自体、発がん性が問題視されるなど人体への悪影響を指摘されており、VOC の排出実態の把握は健康リスク評価の検討につながる。

VOC の人為的排出源は固定排出源と移動排出源の 2 つに分類される。主な固定排出源として、塗装、工業用溶剤、クリーニング、給油所・製油所等が挙げられる。一方移動発生源の排出量のほとんどは自動車由来のものであり、その他の移動発生源としては船舶や航空機が挙げられる [3]。

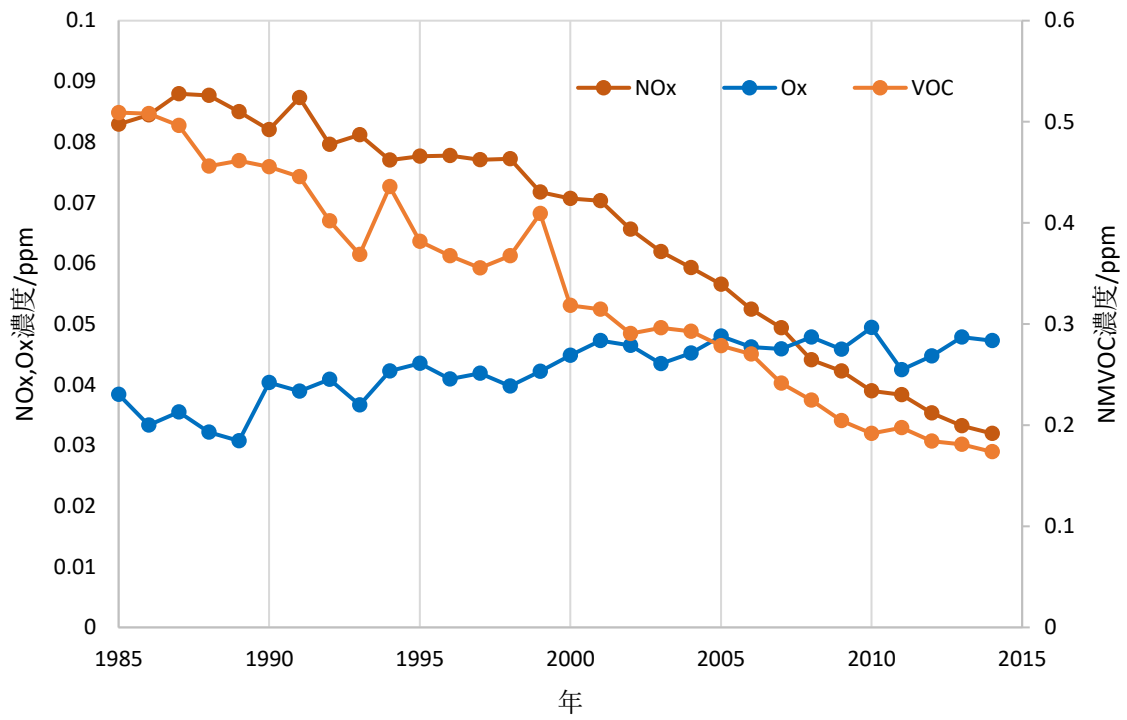


図 1-1 東京都における NO_x, 非メタン VOC(NMVOC), O₃ 濃度の経年変化 [4]

表 1 主な VOC の日本国内における MIR [5]

VOC の物質名	MIR	メタン比
<i>Trans</i> -2-ブテン	13.28	907.6
<i>Cis</i> -2-ブテン	13.00	888.5
1,3,5-トリメチルベンゼン	12.54	857.3
<i>m</i> -キシレン	11.71	800.4
<i>o</i> -キシレン	7.45	509.5
トルエン	4.66	318.6
<i>p</i> -キシレン	4.04	275.9
エチルセロソルブ	3.69	252.5
ブチルセロソルブ	2.34	160.2
メチルエチルケトン	2.10	143.5
シクロヘキサン	1.42	96.9
n-ペンタン	1.40	95.9
イソブタン	1.29	88.2
n-ブタン	1.25	85.5
n-ヘキサン	1.21	83.0
メタノール	1.10	75.3
酢酸エチル	0.60	41.0
トリクロロエチレン	0.59	40.2
アセトン	0.50	34.0
イソプロピルアルコール	0.47	32.2
デカン	0.46	31.4
ウンデカン	0.32	22.0
エタン	0.30	20.3
クロロエタン	0.25	17.1
酢酸 tert-ブチル	0.20	13.6
1,2-ジクロロエタン	0.106	7.3
ジクロロメタン	0.070	4.8
ギ酸メチル	0.067	4.6
1,1,2-トリクロロエタン	0.064	4.3
テトラクロロエチレン	0.046	3.2
エチレンオキシド	0.045	3.1
クロロホルム	0.038	2.6
クロロメタン	0.036	2.5
メタン	0.0146	1.0

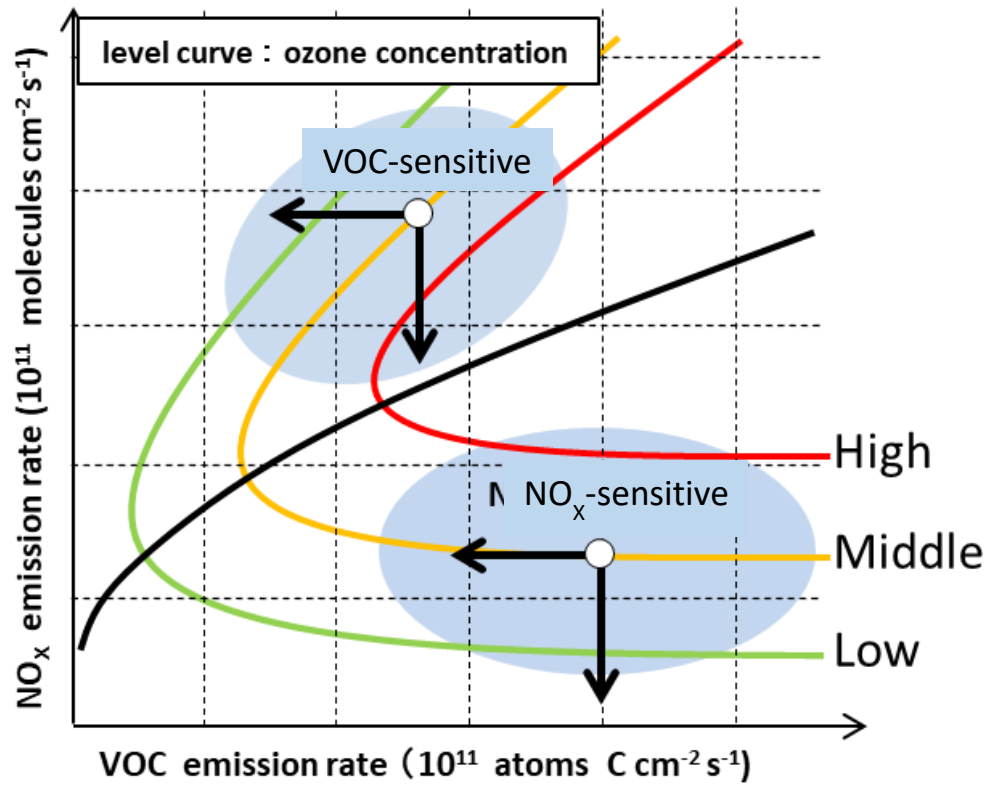


図 1-2 VOC-sensitive と NO_x-sensitive

1.2 自動車から排出される VOC

自動車由来の VOC は大きく分けて燃料蒸発ガスと排気ガスの 2 種類がある。燃料蒸発ガスとはガソリンが蒸発して気体になった蒸気の総称であり、ガソリンペーパーやエバポエミッション（エバポ）とも呼ばれる。燃料蒸発ガスは走行時のみならず駐車時や給油時にも発生する [6]。

一方、排気ガスとは排気管（テールパイプ）から排出されるガスのことである。自動車（ガソリン車）は走行する際ガソリン等の炭化水素を利用して内燃機関から動力を得ているが、その際に燃焼生成物や未燃炭化水素が排出ガス中の VOC としてテールパイプから排出される。人為起源の VOC 排出のうち自動車由来の VOC が占める割合やその排出量については推計方法や調査年度によって様々な値を示している。国立環境研究所の報告書（2001 年）によると人為的 VOC 排出量のうち約 22%（23.4 万 t）を自動車占める結果となった [7]。また、環境省による PRTR 排出量推計調査によると、平成 28 年度（2016 年）の自動車排出ガスによる全炭化水素（THC）排出量は 17.8 万 t であり [8]、依然として多くの VOC が自動車排出ガスとして排出されているものと思われる。

自動車排出ガス中の VOC については、大気汚染防止法等により年々規制が強化されており（表 1-2 参照）、現行法では全炭化水素（Total Hydro-Carbon : THC）というくくりで排出量に規制がかけられている。しかしながら、前述した通り、VOC は成分ごとにオゾン生成能が異なることが知られている。それゆえ光化学オキシダント問題の対策を考えるうえで成分ごとの議論が求められる。

図 1-3 にガソリン車（ポート噴射）の排出ガスとして VOC が排出されるメカニズムの概要図を示す。インジェクタ（燃料噴射器）から噴射されたガソリン（炭化水素）は燃焼室に流入し、空気中の酸素と混合し圧縮されたのち点火され燃焼・膨張する。その際のピストンの運動を利用して自動車は動力を得る。このとき燃焼室から排気されるガスには二酸化炭素や水（水蒸気）、NO_xの他に燃焼生成物や未燃炭化水素と呼ばれる炭化水素が含まれる。こうして排出され揮発し大気中へ放出される炭化水素が自動車排出ガス中の VOC である。

1.3 三元触媒

自動車の内燃機関で発生した炭化水素や一酸化炭素（CO）、NO_x を除去するためにガソリン自動車のほとんどに三元触媒と呼ばれる触媒が取り付けられている。

三元触媒は主に白金（Pt）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）などの貴金属を使用することで作られており、炭化水素を水と二酸化炭素に酸化し、一酸化炭素を二酸化炭素に酸化する一方で、窒素酸化物は窒素に還元し、排出ガスの浄化を図るものである。具体的には、燃料と空気の混合比（Air/Fuel=A/F 比）が理論空燃比近傍で HC、CO の酸化反応と NO_x の還元反応を同時に行う。三元触媒は、排出ガス中の浄化対象が高効率で反応するために大きな表面積を有するアルミ担体、触媒反応を助け、酸素過剰時には酸素を材料内に取り込み、酸素不足時には酸素を材料内から放出する酸素吸蔵放出特性を有するセリア化合物などの助触媒によって構成されており、これらセラミック粒子の上に Pt、Pd、Rh など貴金属活性成分が微粒子で高分散に配置されている。これらの触媒は、コーディエライト製またはメタル製のハニカム担体にコーティングされて用いられている [9]。

●三元触媒の劣化

三元触媒は一般的な化学プロセス用触媒とは異なり、様々なエンジン運転状態のもと過酷な環境に曝されるため長期間使用すると劣化し浄化機能が低下する。劣化の原因は大きくわけて 2 つあり、熱劣化と被毒劣化が挙げられる。

熱劣化とは、高温条件下でアルミナ担体、セリア材などのセラミック粒子が熱によって凝集するに従い粒子上の貴金属が凝集（シンタリング）するため、貴金属の表面積が減少し、結果として排出ガスとの反応面積が小さくなって浄化性能が低下する現象である。高い浄化活性を有するためには、上述したように担体上で貴金属成分が高分散状態を維持し反応表面をより広く露出していることが必要となる [10]。一般にはあらかじめ熱劣化分を見込んで貴金属使用量を設定して三元触媒はつくられている。

被毒劣化とは、燃料やエンジンオイルに含まれる硫黄やリン、亜鉛、鉛が三元触媒上に堆積、あるいは三元触媒の構成物質と化学反応し、結果として浄化機能が低下する現象のことで

ある [11]。リンや亜鉛は触媒表層から触媒内部に侵入し堆積することで、触媒担体の比表面積や細孔容積が減少し、浄化性能が低下する。また触媒中の酸素吸蔵材と化学反応し、吸蔵材の構造が崩壊することで触媒の酸素吸蔵キャパシティが低下し、浄化性能の低下につながる [12]。

前述の環境省による THC の排出量推計ではガソリン車における触媒の劣化を考慮した計算を行っている [8]。ここでは触媒の劣化の度合は積算走行距離によるものであるという考えのもと、以下の式で劣化補正係数を算出している。

$$(\text{冷始動時の経過年数による劣化補正係数}) = 2.47 \times 10^{-6} \times (\text{積算走行距離(km)}) + 1$$

$$(\text{暖機後の経過年数による劣化補正係数}) = A \times (\text{積算走行距離(km)}) + 1$$

①新短期規制開始前に初度登録を行った車両

乗用車 $A = 8.54 \times 10^{-6}$ (軽乗用車は乗用車と同じと仮定)

軽貨物車 $A = 1.40 \times 10^{-5}$

軽量貨物車 $A = 1.32 \times 10^{-5}$

中量貨物車 $A = 1.77 \times 10^{-5}$ (重量貨物車、特種用途車は中量貨物車と同じと仮定)

※バスは中量貨物の A の値を採用した。

②新短期規制後に初度登録を行った車両

$A = 8.05 \times 10^{-6}$ (ストイキ (理論空燃比) の数値を採用)

新短期規制後のガソリン車に関する劣化補正係数と積算走行距離の関係をグラフにしたものを図 1-4 に示す。

1.4 コールドスタート（冷機始動）

エンジンが外気温と同じかそれ以下の温度の状態で始動することをコールドスタート（冷機始動）という。寒冷地や冬の時期といった外気温の低い環境での始動のみならず、エンジンを停止させてから次の運用まで一晩ないしは一日程度間隔を空けるとエンジンは外気温と同程度の温度まで低下するため、使用される自動車のほとんどが冷機始動を経て運用されることとなる。これに対し、エンジンが十分に温められた状態で始動することをホットスタート（暖機始動）という。

三元触媒は低温環境下では活性が低く、その性能を十分に発揮することができないため、炭化水素を含む多くの汚染物質を浄化できずに排出してしまう。また、ガソリン車等は始動性及び始動直後の運動性を確保するために燃料を増量して濃い混合気を供給している場合もあるため、冷機始動時の排出ガスが増加することが知られている [13]。環境省による PRTR の排出量推計調査によると、暖機始動時の THC 排出量が 5.6 万 t/year であるのに対し、冷機始動時の THC 排出量は 8.9 万 t/year にのぼる [8]。

平成 17 年から施行されていた従来の規制では、JC08 モードと呼ばれる実走行パターン（後述）での排出ガス測定試験の際、冷機状態から開始する試験と暖機された状態で開始する試験の両方を行い、重み係数（冷機始動：0.25、暖機始動：0.75）を乗じて複合評価した数値を用いていたが [14]、欧州では NEDC モードで冷機始動での数値のみを使用していた。平成 30 年以降の規制では、WLTC（Worldwide-harmonized Light vehicles Test Cycle）と呼ばれる国際的な試験法で統一され、冷機始動のみの数値を扱う規制に移行するなど [15]、冷機始動の排出ガスの重要度がより高まりつつあるといえる。

表 1-2 自動車排出ガス規制の歴史 [16]

日本	年号	アメリカ
	1940 年代	ロサンゼルスで光化学スモッグ発生
東京都の交通整理の警官の CO 中毒	1965 年	
東京都「環 7 ぜんそく」が問題化	1966 年頃	カリフォルニア州で排気規制開始
公害対策基本法の成立	1967 年	
大気汚染防止法	1968 年	
東京牛込住民の鉛中毒問題化	1970 年	マスキー法成立
ガソリンの無鉛化	1975 年	燃費規制 (CAFE)
53 年規制実施	1978 年	
10・15 モードに変更	1992 年	
環境基本法の制定	1993 年	
	1994 年	排気規制の強化 (Tier1)
新長期規制	1997 年	
京都議定書	1998 年	
グリーン税制 NO _x ・PM 法	2001 年	
	2002 年	AB1493 (CO ₂ 規制)
新短期規制	2004 年	排気規制の強化 (Tier2)
ポスト長期規制 JC08 モードに変更	2009 年	
WLTC モードに変更	2018 年	

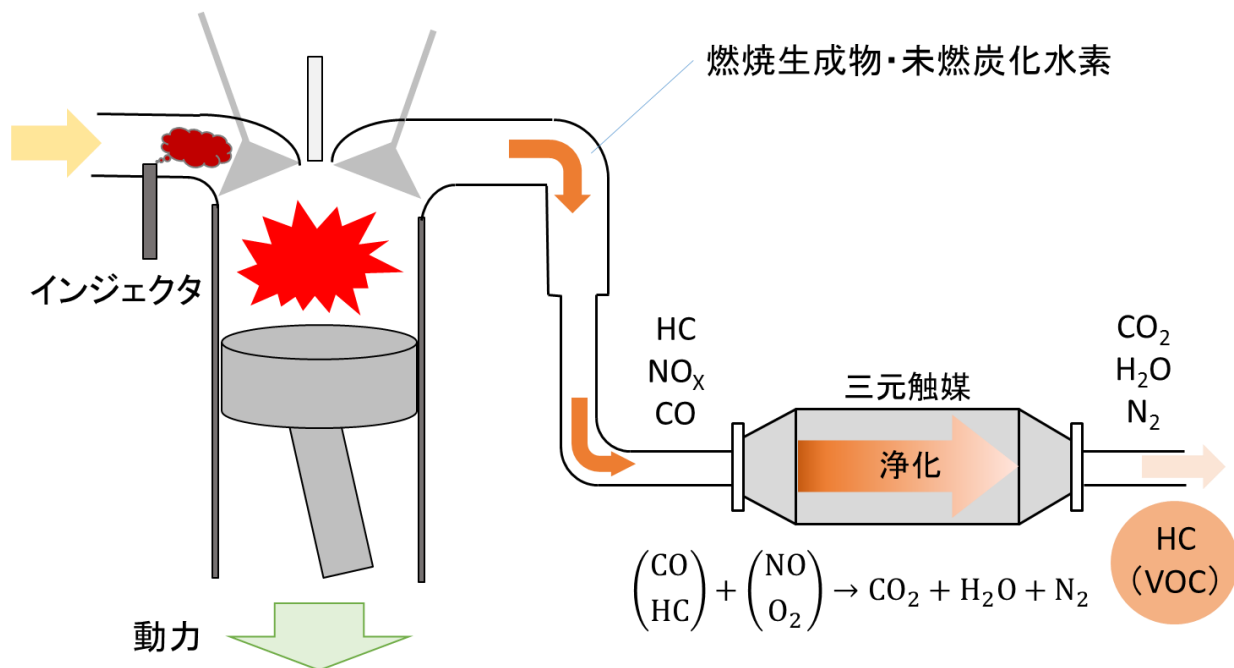


図 1-3 VOC が自動車排出ガスとして放出されるまでの流れ

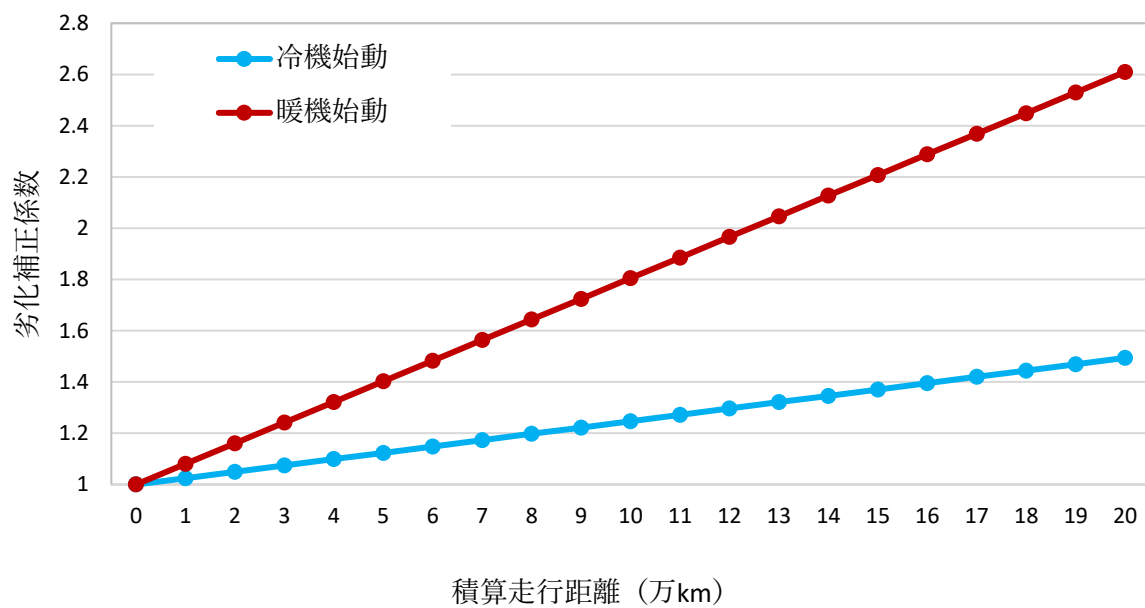


図 1-4 劣化補正係数と積算走行距離の関係 [8]

1.5 国内の自動車事情

国内の自動車全体の保有割合の約 8 割を占めるのがガソリン車である(図 1-5 参照)[17]。また、ガソリン車の燃料噴射方式としてポート噴射と直噴式の 2 つが挙げられるが、国内のガソリン車の 8 割以上を占めているのがポート噴射方式である(後述 3.1 参照)[20]。

国内の平均使用年数はここ 30 年近くにわたり増加傾向にあり、今後も使用年数が長くなっていくことが予想される(図 1-6 参照)。こうしたことから三元触媒劣化に伴う VOC 排出特性の変化の問題がより重要になってくると考えられる。

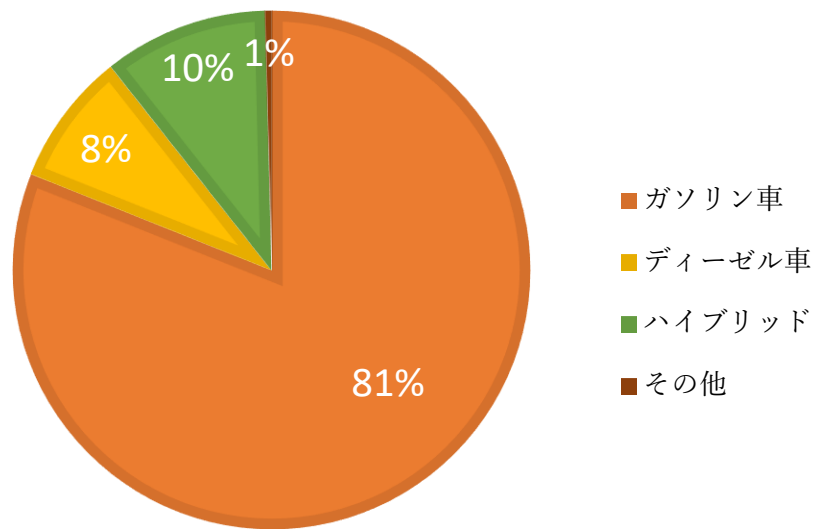


図 1-5 国内の自動車保有台数の燃料別内訳(2018 年) [17]

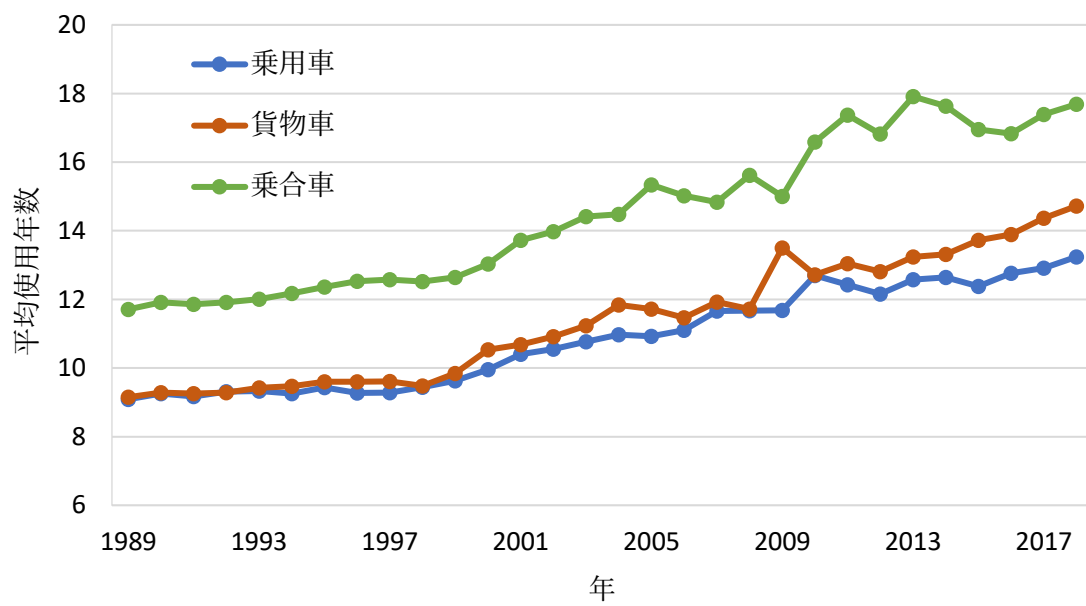


図 1-6 国内の自動車の平均使用年数 [18]

2. 研究目的

本研究では、自動車(ガソリン車)排出ガスに含まれる VOC の排出動態を調べ、排出ガスの浄化装置である三元触媒の劣化に伴う VOC 排出特性の変化を明らかにし、それに伴う環境への影響を評価することを目的とする。

3. 実験手法

3.0 実験概要

図 3-1 に実験の概要図、図 3-2 に実際の実験の様子を示す。(公財) 東京都環境公社・東京都環境科学研究所のシャシダイナモメータ(株明電舎製)を用いて実走行試験を行った。自動車の走行状態(モードという)は停止、加速、定速、減速の4モードからなり、交通量、渋滞度、道路携帯、車速制限、信号機等の要因によってモードの組み合わせの比率が大きく異なる。そのような組み合わせや比率を自動車の使用実態に合わせてパターン化したものが走行パターンである。自動車から排出される大気汚染物質の排出量は走行状態によって変わる。そのため、平均走行速度が異なる複数の走行パターンを用いて試験を行う必要がある。

本研究では、国の公定走行パターンである JC08 モードと、都内における自動車の実際の走行状態をモデル化した東京都実走行パターンのうち、No.2(渋滞走行)、No.5(都内の平均的な走行)、No.8(比較的スムーズな走行)、No.10(幹線道路走行)を走行パターンとして用いた。各走行パターンの平均速度と車速の経時変化のグラフを図 3-3 に示す。東京都実走行パターンについてはすべてホットスタート(暖機始動)で試験を行った。JC08 モードは平成 30 年まで排出ガス・燃費試験の基準として用いられていた走行パターンである。本研究では JC08 モードにおいてコールドスタート(冷機始動)とホットスタート(暖機始動)の2つの始動パターンを用いて試験を実施した。

後述する飛行時間型質量分析装置(TOF-MS) [19]を排出ガスのラインと接続させて自動車排出ガス中の各 VOC 成分の濃度のリアルタイム測定を行った。VOC 濃度の定量には 1 ppm の光化学スモッグ監視用標準ガス(PAMs)を用いた。

自動車排気ガス測定装置(堀場製作所製 MEXA-7100, 7200LE)で水素炎イオン化検出器(FID)を用いて全炭化水素(THC)の排出量および経時変化を測定した。

ガスクロマトグラフィー質量分析装置(GC/MS)(島津製作所製 GCMS-QP2020 Ultra)を用いて炭化水素類を測定し、VOC の各成分の排出係数を算出した。排出係数とは総排出量を走行距離で割ったものであり、1 km あたりの排出量を意味する。

三元触媒の温度と車速、VOC 排出動態との関連性を調べるため、三元触媒の前・中・後に温度センサを取り付け（図 3-4 参照）、三元触媒の温度の時間変化を 1 秒間隔で測定・記録した。

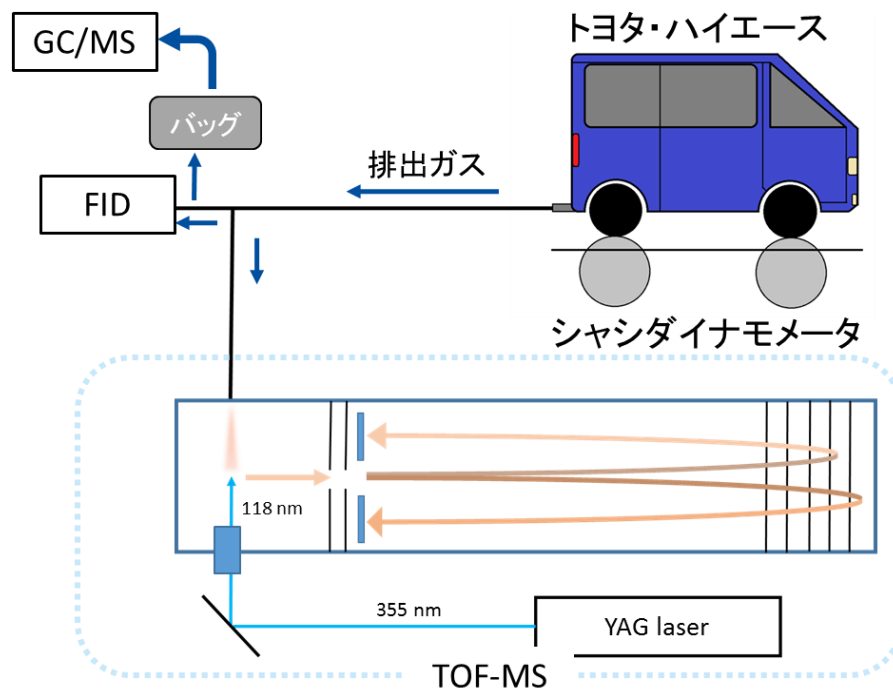


図 3-1 実験概要図



図 3-2 試験の様子

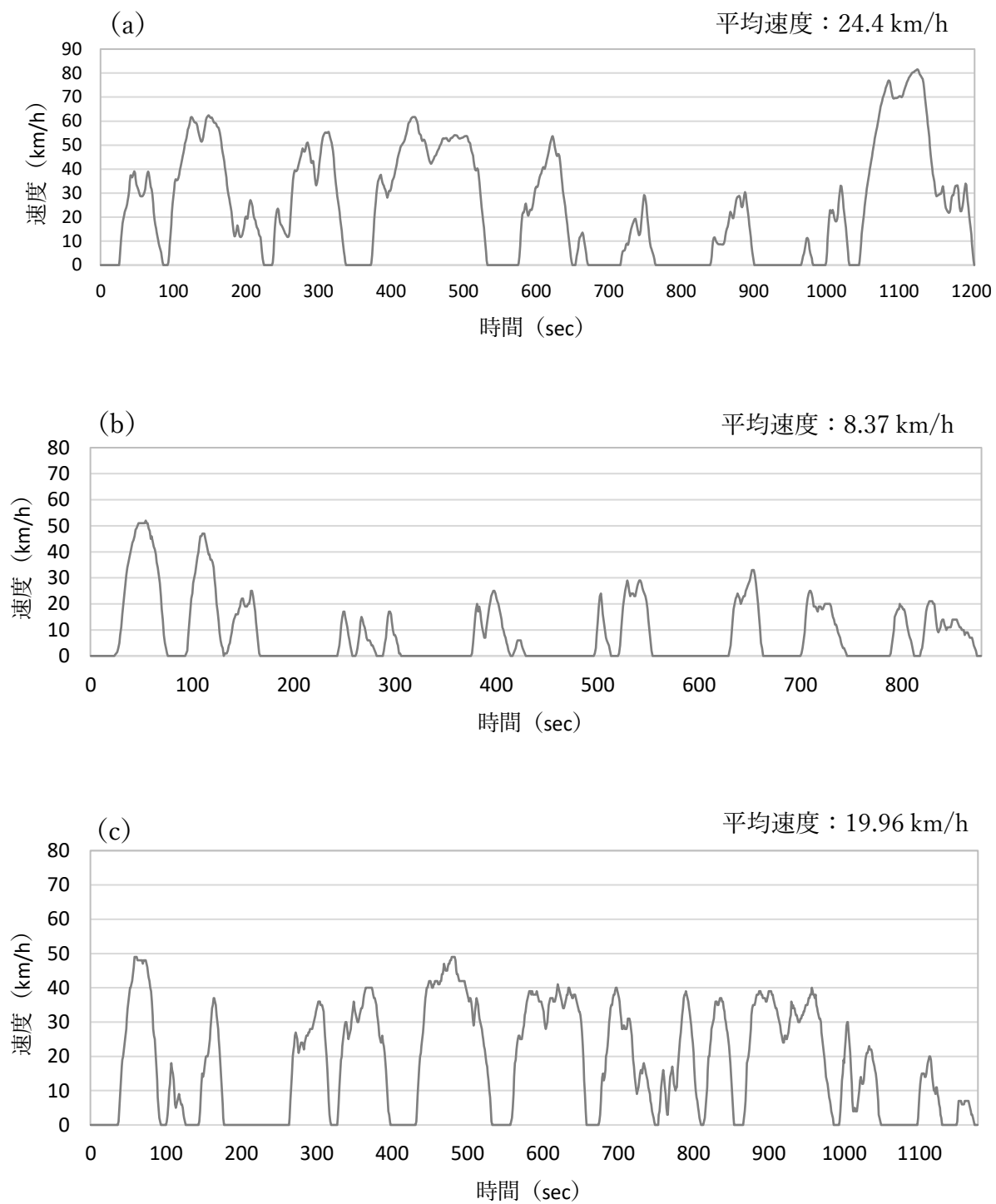


図 3-3 各試験モードパターン (a) JC08 モード, (b) 東京都 No.2, (c) 東京都 No.5

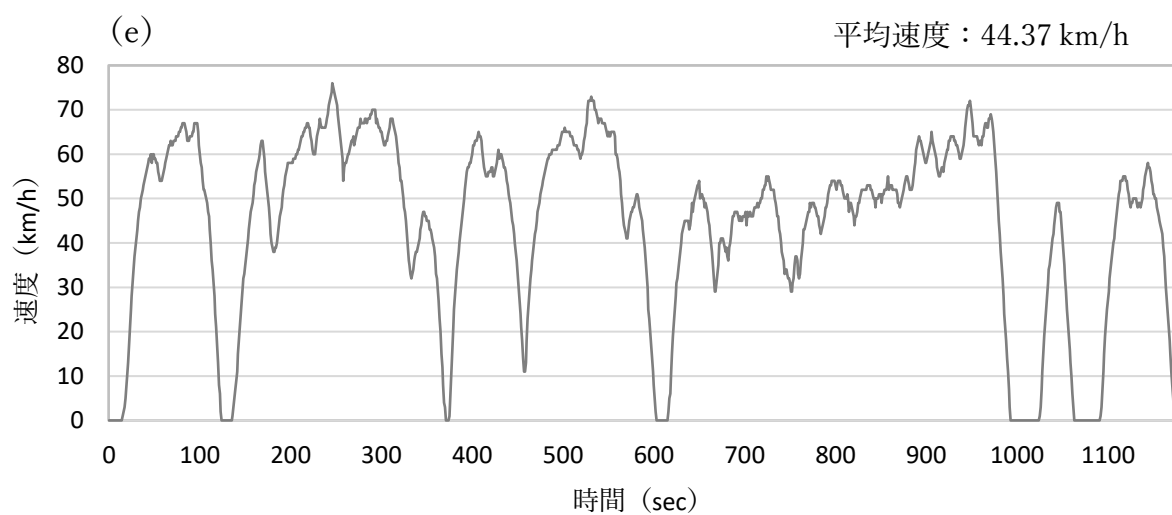
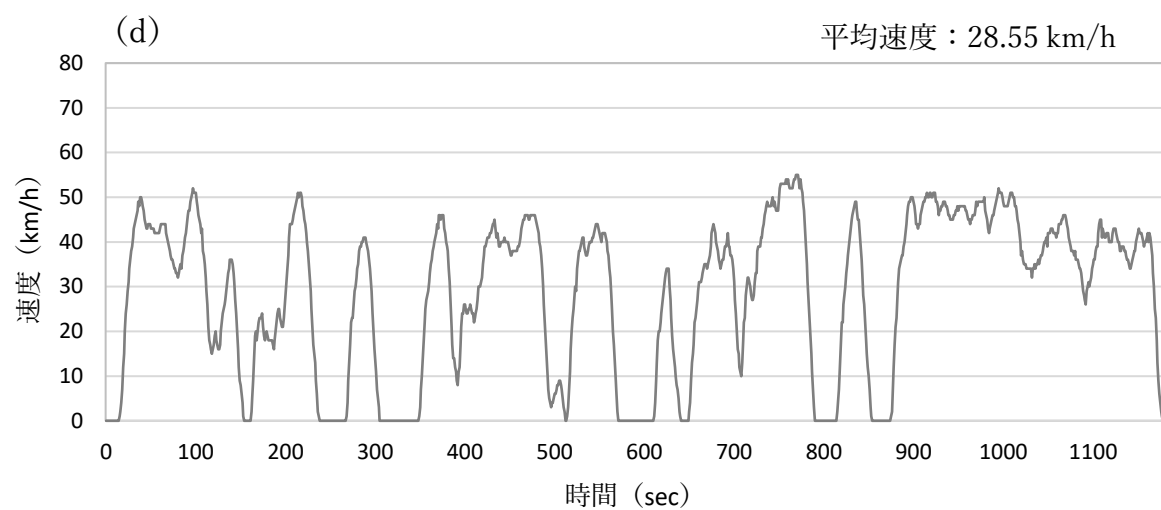


図 3-3 各試験モードパターン (d) 東京都 No.8, (e) 東京都 No.10



図 3-4 三元触媒と温度センサ

3.1 試験車両

今回使用した自動車（ガソリン車）について説明する。

使用した車はキャブオーバー型のガソリン車であり、乗用車・貨物車として、商用から個人ユー
ースまで幅広い使用ニーズに応える自動車として広く普及している自動車である。

この試験車の諸元を表 3-1 に記す。使用年数は 12 年である。自動車検査登録情報協会の調査
によると、国内の自動車の平均使用年数は乗用車で 13.2 年、貨物車で 14.7 年であり [18]、今
回の試験車は日本の平均的な使用年数に近い使用年数をもつ車両といえる。環境省の試算で
は、2016 年度のガソリン乗用車の 1 台あたり平均年間走行距離は 8,904 km であり [8]、これに
使用年数の 13.2 年を掛け合わせると積算走行距離は 11.7 万 km となり、本研究での試験車の積
算走行距離 10.2 万 km に近い値となった。こうした点から今回の試験車は国内のガソリン乗用
車の平均的な三元触媒の劣化を調べるにあたり適切な車両であると思われる。

本車両の燃料噴射方式はポート噴射と呼ばれるものである。ポート噴射とは、燃料をシリン
ダー直前にある吸気ポート内に噴射する方式のことであり、燃料と空気の混合を十分に行える
ため、混合気の濃度が均一になり、燃焼後に生じる PM の生成量が少なくなるメリットがあ
る。これに対して、最近増加傾向にある噴射方式がガソリン直噴である。燃料を高圧インジェ
クタにより直接筒内に噴射する直噴エンジンは高燃費と高出力を両立できるため、直噴エンジ
ンを搭載したガソリン車は近年増加傾向にある。しかしながら依然として国内のガソリン乗用
車に占めるポート噴射の割合は高く、自動車工業会の調査によると 2014 年で 86%を占めている
[20]。こうした点を考慮し、本研究ではポート噴射式のガソリン車を試験車として採用した。

表 3-1 試験車の諸元

車名	トヨタ・ハイエース
型式	CBF-TRH200V
年式	平成 18 年式
初年度登録	平成 18 年 3 月
用途/形状	貨物/バン
エンジン型式	1TR-FE
使用燃料	レギュラー
圧縮比	9.8
燃焼室形式	ポート噴射
乗車定員	2 [5] 人
最大積載量	1000 kg
車両重量	1760 kg
車両総重量	2885 kg
燃料比重	0.727
既走行距離	102624 km
変速機	4AT
総排気量	1.998 L
最大出力	93/5600 (kW/1/min)
最大トルク	182/4000 (Nm/1/min) (温度 15°C)
アイドル回転	800 rpm
気筒	直 4 縦置

3.2 飛行時間質量分析装置 (TOF-MS)

本研究でガソリン車排出ガス中の VOC の測定の際に使用した飛行時間型質量分析装置(TOF-MS)の原理について説明する。パルスイオン化によって生成したイオンパルスに対して電場をかけることで一定の運動エネルギーが与えられ、イオンは加速する。加速されたイオンは電場のかかっていない飛行部分を移動する。この際、与えられた運動エネルギーは一定であるため、各イオンの質量電荷比によって初速が異なる。ゆえに、各イオンの質量電荷比 (m/z) によって飛行時間が異なるため、その飛行時間を測定すればそれぞれのイオンの質量を特定できる、というのが飛行時間質量分析の原理である。パルスイオン化によって生成されたイオンが、電場を加えられることで与えられる一定の運動エネルギーを U とする。このイオンが長さ D の飛行管部を移動するとき、イオンの質量を M とすると、飛行時間 T は以下の式で表される。

$$T = D \sqrt{\frac{M}{2U}}$$

この計測手法の利点は、測定対象の質量範囲に制限がなく、パルスイオン化源を用いれば短時間でスペクトルを得ることができる点である。TOF-MS において、質量分解能を制限させる要因として以下の 2 つが挙げられる。

①イオン化位置の分散

②初期エネルギーの分散

これらを補正することにより TOF-MS の質量分解能は向上する。

① イオン化位置の分散

イオン化される分子の全てが同じ場所でイオン化される状況が理想的ではあるが、現実にはその位置がわずかに異なることが考えられる。例えばレーザー光を照射してイオン化する際、レーザーのビームは断面積を持つため、図 3-5 の a, b のようにイオン化する位置が異なり、結果として飛行時間に差異が生じる。

②初期エネルギーの分散

測定対象の分子は装置に導入した段階である程度の初期エネルギー (U_0) をもっており、それゆえ、電場によって加速されるよりも前にそれぞれ異なる初速度をもっていると考えられる。図のように初速度が異なれば、同じ物質でも飛行時間に差異が生じる。

この2つの分散を抑え、質量分解能を高めるために、本研究で使用する飛行時間質量分析装置には Space Resolution (空間収束) と Energy Resolution (エネルギー収束) の2つの機能が備えられている。

まず、イオン化されたサンプルを加速させる際、2枚の異なる電位の電極を用いてイオンを加速させる。これによって、同じ質量同士のイオンについて、飛行距離が相対的に長いイオンは飛行距離が相対的に短いイオンより加速領域に滞在する時間が長く、より高い速度で電場のない領域に射出される。これらのイオンが並ぶ位置に検出器を設置すれば、イオン化した位置が異なる、同じ質量をもつイオンは等しい飛行時間で記録される。

また、今回の質量分析装置はリフレクトロン型と呼ばれ、図 3-2 に示すように、イオンは飛行管部を横断した後、リフレクターによって折り返されて検出器に到達する。この形をとることで、イオン生成時の運動エネルギーの分散を相殺でき、また、飛行距離も長くなるため、質量分析の分解能を高めることができる。

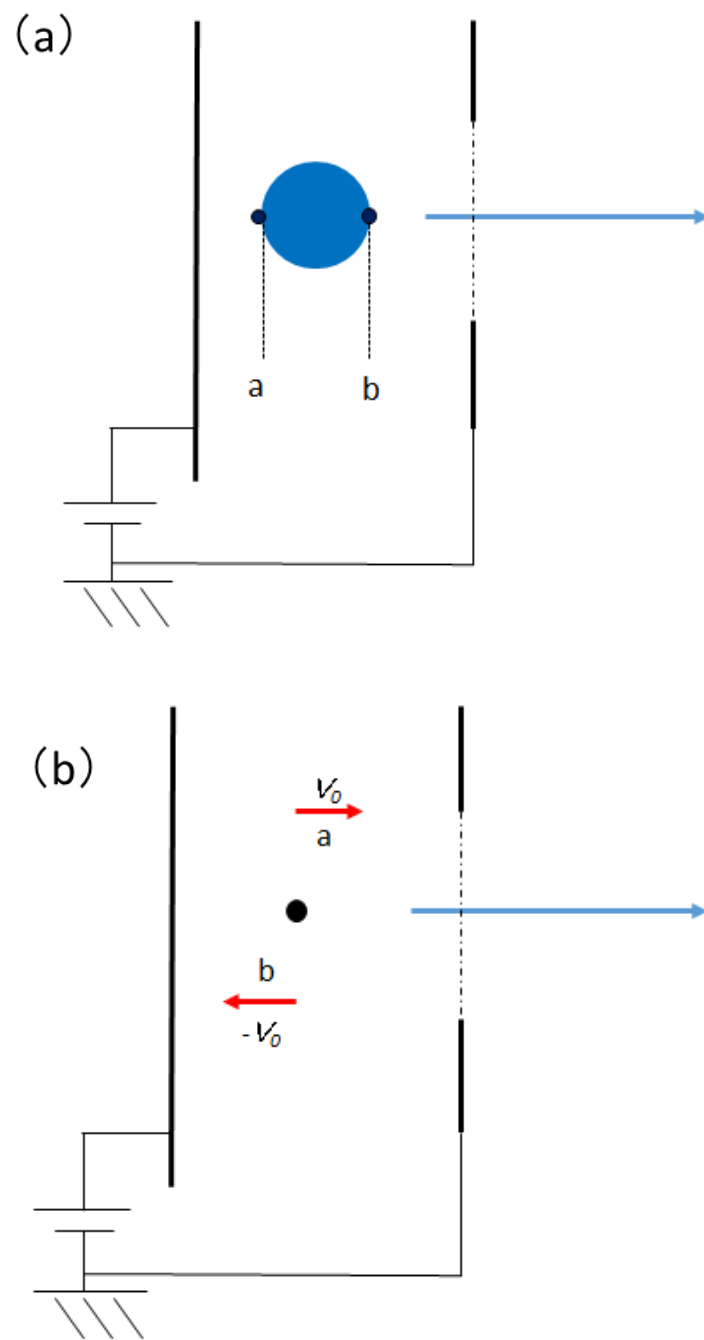


図 3-5 (a) 位置分散、(b) エネルギー分散

3.3 今回使用する TOF-MS の概要

本研究で使用した真空紫外レーザー光イオン化飛行時間型質量分析装置の写真を図 3-6 に示す。以下、イオン化部と飛行時間型質量分析計の部分に分けて説明する。

(1) イオン化部

今回の TOF-MS では真空紫外レーザー光による一光子イオン化 (single photon ionization : SPI) 法を採用している。測定対象の分子のイオン化ポテンシャル近傍のエネルギーに相当する真空紫外レーザー光を照射することで、イオン化の際のフラグメンテーションを抑え、分子を効率よくイオン化することが可能である。小型 Nd:YAG レーザーを真空紫外発生光源として使用し、これの第 3 高調波 (355 nm) を、キセノン (Xe) を封入したセルに集光することにより発生する 118 nm の真空紫外レーザー光 (10.5 eV) をイオン化に用いた。自動車排出ガス中の主な VOC のイオン化エネルギーと MIR を表 3-2 に示す。炭素数の少ないアルカンのイオン化エネルギーは 10.5 eV 以上でイオン化に難があるが、オゾン生成能が比較的高いアルケンや芳香族をイオン化することができる。排出ガス中の主な VOC 光軸の設定および封入した Xe の圧力によって信号強度が変わるため、最も信号強度が大きくなるように調整を行い、本実験では Xe の圧力を 1.8 Torr に定めた。

(2) 飛行時間型質量分析計

試料ガスはサンプル用のラインを通りもれだし分子線を用いた超音速分子線によって押し出し電極と引き出し電極間 (図 3-7(a)) に導入され、この 2 電極の間を通る上述の真空紫外レーザー光によってイオン化される。イオン化された分子は電極板 (図 3-7(b)) により二段加速され、アインツェルレンズ、ディフレクターを通過したのち、約 20 cm のドリフト部 (飛行管部) をリフレクター (図 3-7(c)) によって折り返し飛行することで質量分離され、最終的にマイクロチャネルプレート (MCP : 浜松ホトニクス製) (図 3-8) で検出される。各電極に印加した電圧は表 3-3 に示す。得られたイオン信号はオシロスコープ (Iwatsu WaveSurfer 24Xs) 上で積算され、オシロスコープ内のパーソナルコンピュータで記録を行った。

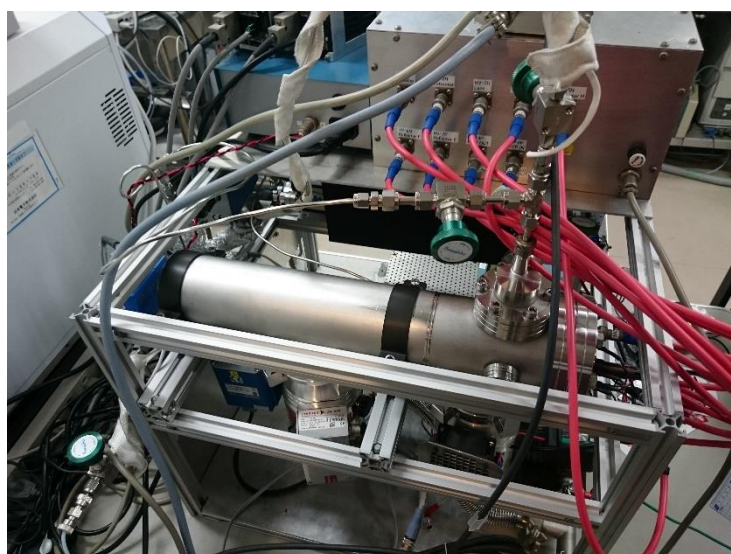
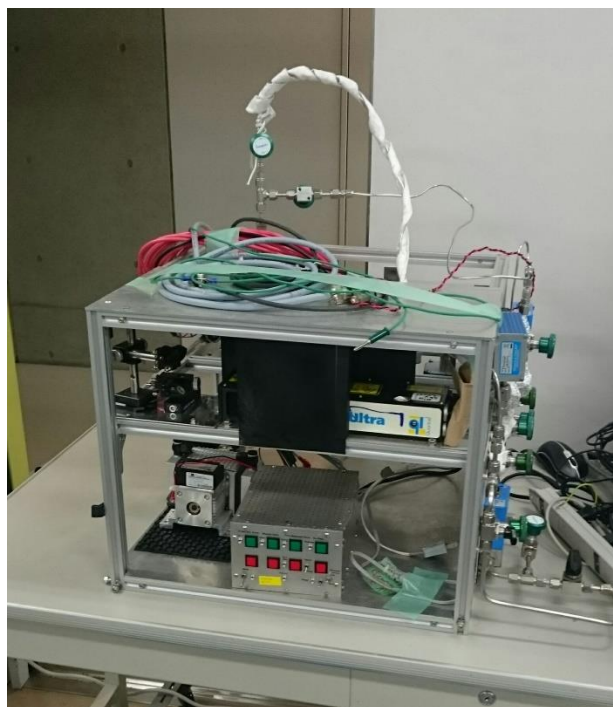


図 3-6 TOF-MS の前景（上）と上から見た様子（下）

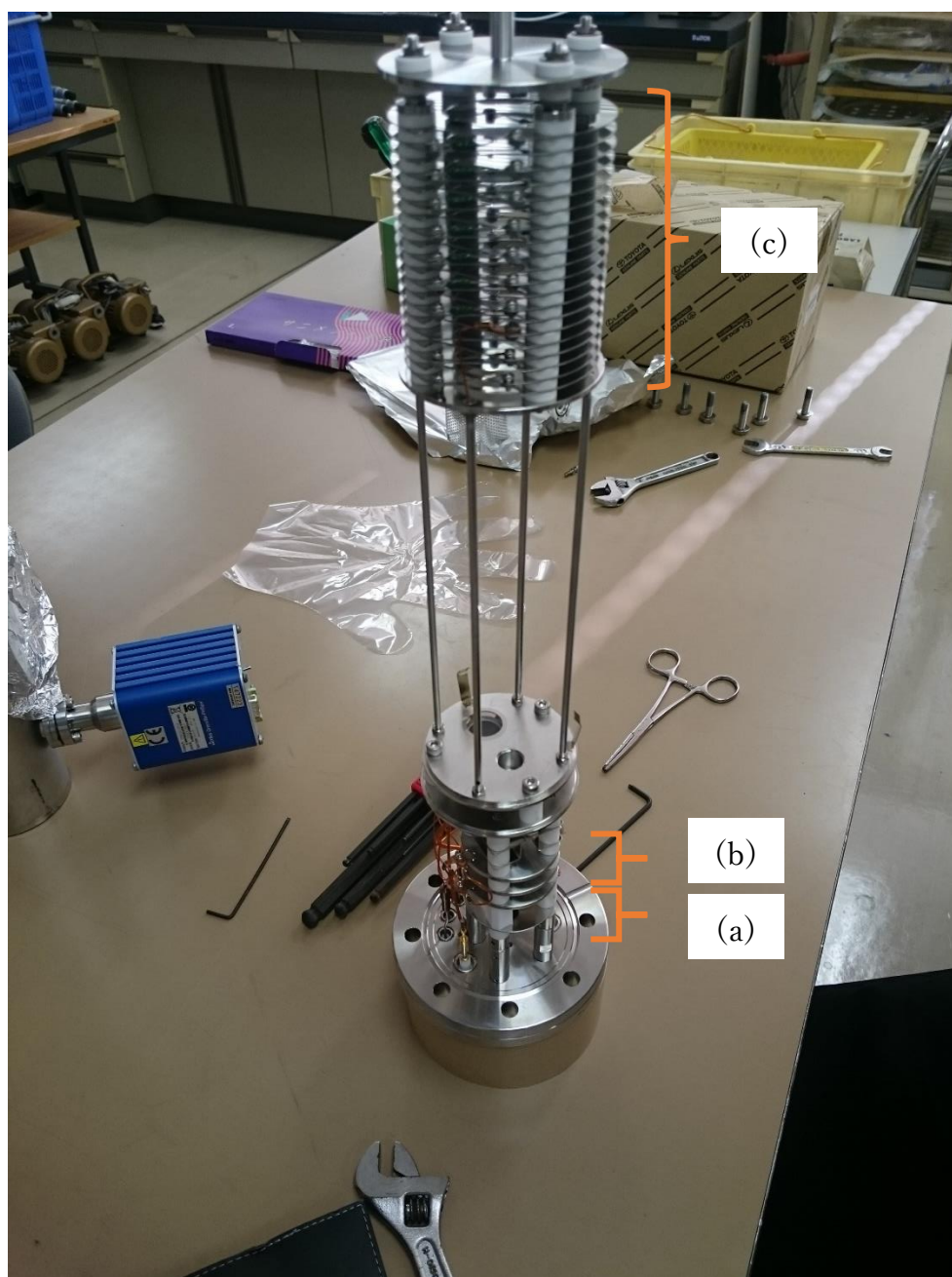


図 3-7 TOF-MS の内部

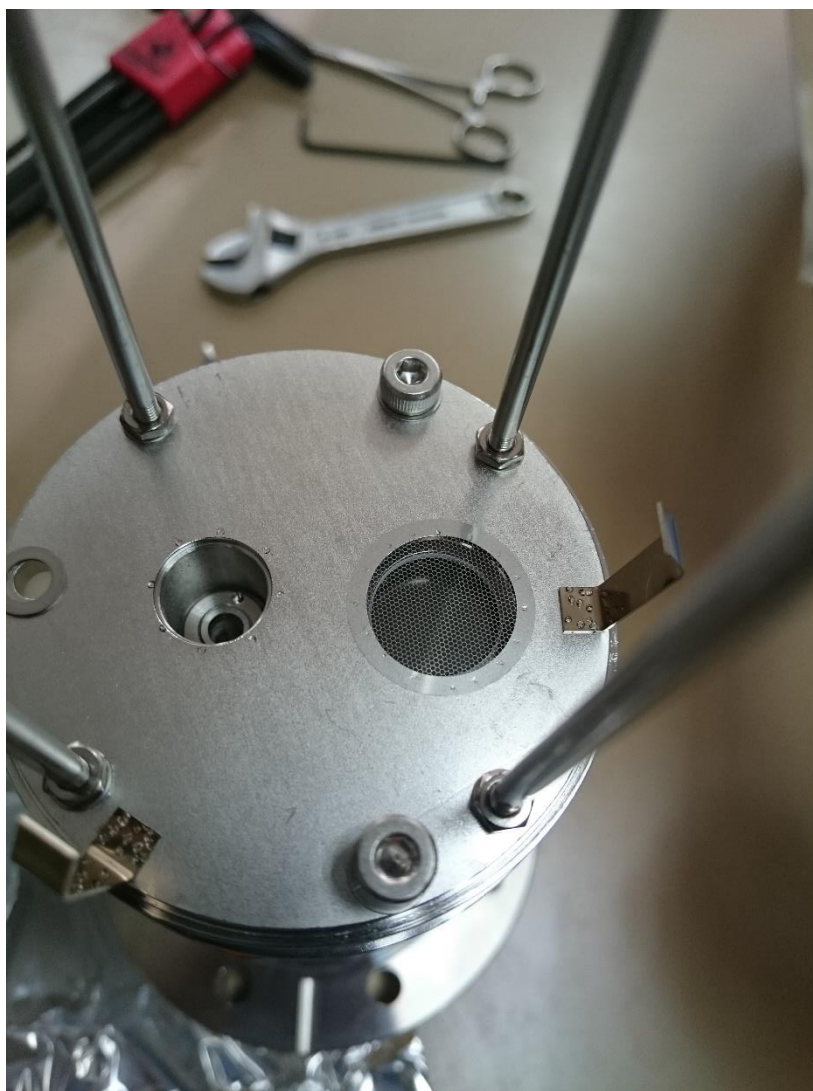


図 3-8 TOF-MS 内部の検出器 (MCP)

表 3-2 自動車排出ガス中の主な VOC のイオン化エネルギー(IE) [21]と MIR

化合物群	VOC	IE (eV)	MIR
アルカン	エタン	11.52	0.28
	プロパン	10.95	0.49
	ブタン	10.53	1.15
アルケン	エチレン	10.51	9.00
	プロピレン	9.73	11.66
	1-ブテン	9.58	9.73
芳香族	トルエン	8.82	4.00
	<i>m</i> -キシレン	8.56	9.75
	1,3,5-トリメチルベンゼン	8.41	11.76

表 3-3 (a)TOF-MS の各電極に印加した電圧（三元触媒：新品）

電極名	電圧 (kV)
Repeller	1.017
Extractor	-0.972
Lens	-2.762
Deflector V	-0.970
Deflector H	-0.910
Reflector F	-0.266
Reflector E	0.757
MCP OUT	2.401

表 3-3 (b)TOF-MS の各電極に印加した電圧（三元触媒：使用過程）

電極名	電圧 (kV)
Repeller	1.017
Extractor	-0.972
Lens	-2.722
Deflector V	-0.969
Deflector H	-0.903
Reflector F	-0.266
Reflector E	0.758
MCP OUT	2.301

4 結果と考察

4.1 TOF-MS の測定結果

検出下限をシグナルノイズ比(S/N) = 2とし、それ未満のものを検出不可能とした。TOF-MS で検出された質量電荷比 (m/z) と GC/MS で得られたデータを照らし合わせて、TOF-MS で検出された化合物の組成式を同定した。また、VOC が試験車のテールパイプから放出されサンプルラインを通過して TOF-MS に到達するまで時差が生じることを考慮し、試薬 (エタノール) を用いて測定を行い、その結果から 40 秒の補正を行った。PAMs を測定した際のマススペクトルを図 4-0 に示す。検出下限が数百 ppb 以上であったことから暖機始動時の VOC を TOF-MS で検出することはできなかった。したがって、以降の TOF-MS での測定結果とその考察はすべて冷機始動 (JC08 モード) の試験によるものである。

図 4-1 は JC08 モード (冷機始動) における TOF-MS の測定によって得られたマススペクトルの例である。こうして得られたマススペクトルを経過時間ごとに分析し、VOC 濃度の経時変化グラフとしてまとめたものを図 4-2(a)(新品の三元触媒を用いた試験)および図 4-3(a)(使用過程の三元触媒を用いた試験)に示す。0~150 秒あたりで多くの VOC を検出した。図 4-2(b)(新品の三元触媒を用いた試験)と図 4-3(b)(使用過程の三元触媒を用いた試験)に示す三元触媒温度の経時変化の結果と合わせて、始動直後の低温域で多くの VOC が排出されている様子を捉えることができた。

TOF-MS で検出された全 VOC を、推定される組成式から全炭素数を算出することで全炭化水素量 (THC) に換算し、FID で計測した THC の経時変化と比較したグラフを図 4-4 (新品の三元触媒を用いた試験) および図 4-5 (使用過程の三元触媒を用いた試験) に示す。おおまかな変化傾向は類似していることが確認されるが、

- ・ TOF-MS の計測結果は 5 秒平均値を 10 秒ごとに記録したものであり、1 秒ごとに記録している FID とは時間分解能が異なる。
- ・ 本研究の TOF-MS がイオン化の際に測定対象分子に与えるエネルギーは 10.5 eV であり、イオン化エネルギーがそれより下回っているアルケンや芳香族化合物はイオン化可能であり TOF-

MS で検出しやすい一方で、イオン化エネルギーが 10.5 eV を上回るものが多いアルカンはイオン化が難しく、今回の TOF-MS では検出しにくい。後述の GC/MS による測定結果により冷機始動時はアルカンが多く排出されていたことが明らかになっており、多く排出されたアルカンを TOF-MS で効率的に検出できていなかった可能性がある。

といった理由から、TOF-MS の計測結果と FID の計測結果が一致していないと考えられる。

TOF-MS によって検出された各 VOC をそれぞれの化合物群（アルカン・アルケン・芳香族）に分けてまとめ、始動直後の濃度経時変化（0～200 秒）をグラフにしたものを図 4-6(a), (b) に示す。

使用過程の三元触媒を用いた試験（JC08 モード）において、アルカン、アルケン、芳香族それぞれ似た排出挙動を示したが、芳香族のみ排出時間に遅れが生じていることが確認された。今回の試験とは別の日程で行った東京都 No.5（冷機始動）での測定試験においても使用過程の三元触媒を用いた試験を行っていたが、このときの TOF-MS の測定結果でも同様の事象が確認された（図 4-6(c)参照）。芳香族の排出に遅れが生じた原因としては、冷機始動の際、気体状態の芳香族が触媒と接触することで冷却され、凝縮し液体の状態になって触媒表面に吸着し、触媒の温度が上昇するまで揮発しなかったことが考えられる。こうした事例は測定手法が異なる先行研究でも報告されている [22] [23]。表 4-2 に自動車排出ガス中の主な VOC の沸点（1 気圧）を示す。アルカンやアルケンは沸点が 0℃を下回っている一方で、芳香族（アルキルベンゼン）の沸点は 110℃を超えている。三元触媒の前方の温度は始動後 15 秒ほどで 300℃に達しているが、三元触媒の後方の温度センサが 110℃(トルエンの沸点)を超えた値を示したのは始動してから 50 秒が経過した時間であり、図 4-6(b)に示す通り芳香族のみがピークを示した時間帯と一致する。

新品の三元触媒を用いた試験（JC08 モード(冷機始動)）では使用過程の三元触媒を用いた場合と異なり、芳香族の排出時間に明らかな遅れは確認できなかった。新品の三元触媒を用いた場合と使用過程の三元触媒を用いた場合では芳香族の総排出量に大きな差異があり(詳細は後述(4.3))、触媒劣化に伴い排出量が増加した芳香族が液化→気化の状態変化を経て、図 4-5(b)に示す THC 経時変化グラフの始動から 2 つ目のピーク(50 秒前後)として現れたことが考えられ

る。この2つ目のピークは新品の三元触媒を用いた場合はそれほど大きくはなかった(図4-4(b)参照)。

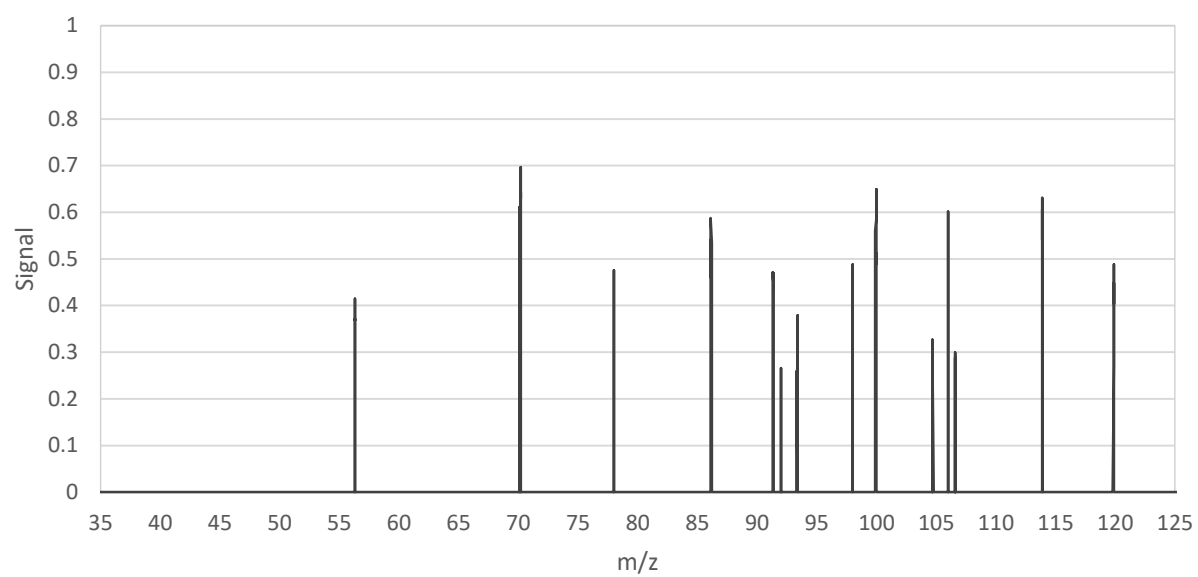


図 4-0 PAMs のマススペクトル

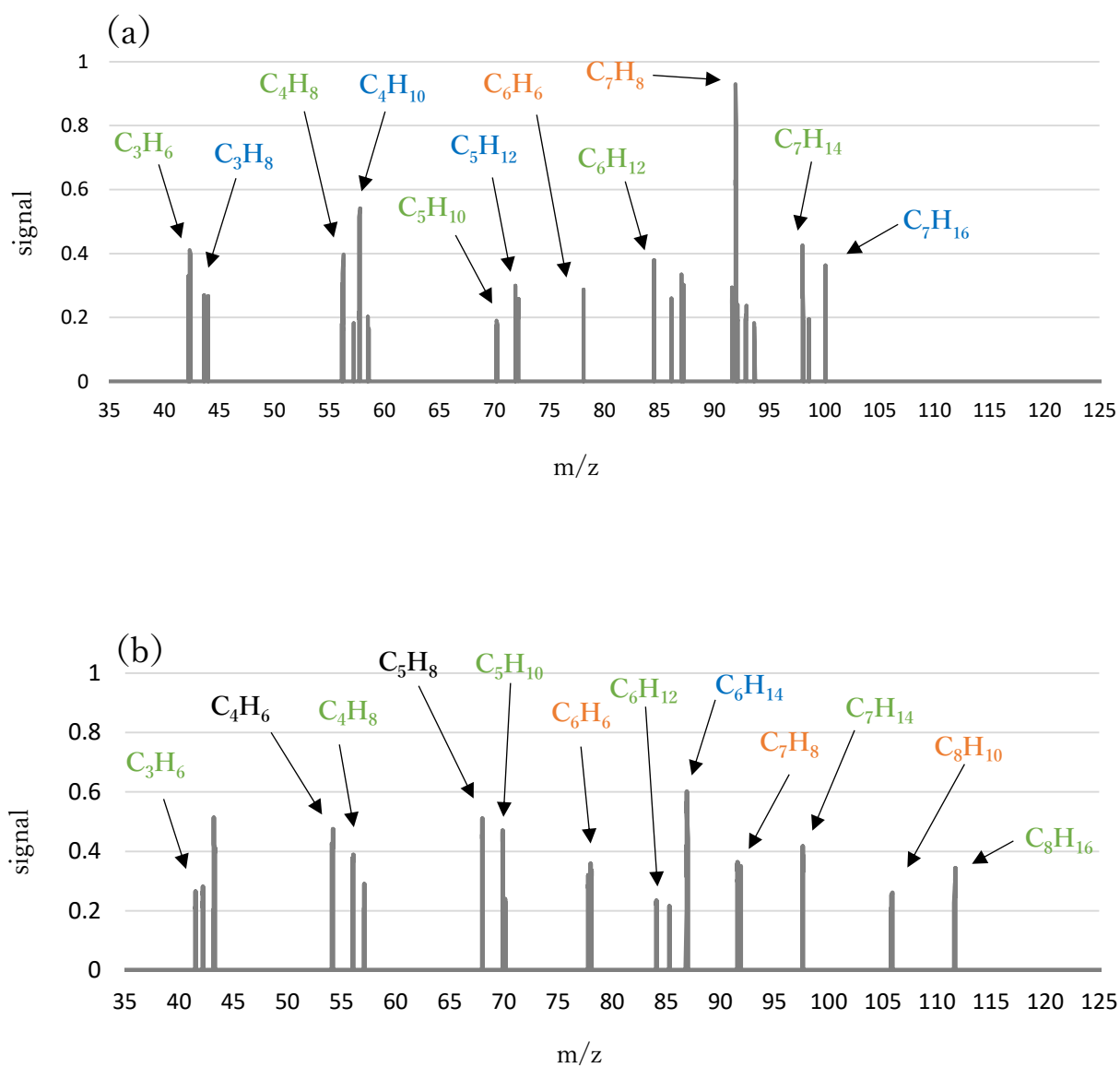


図 4-1 JC08 モード(冷機始動)において得られたマスペクトルの例

(a) 三元触媒: 新品, 20 秒, (b) 三元触媒: 使用過程, 60 秒

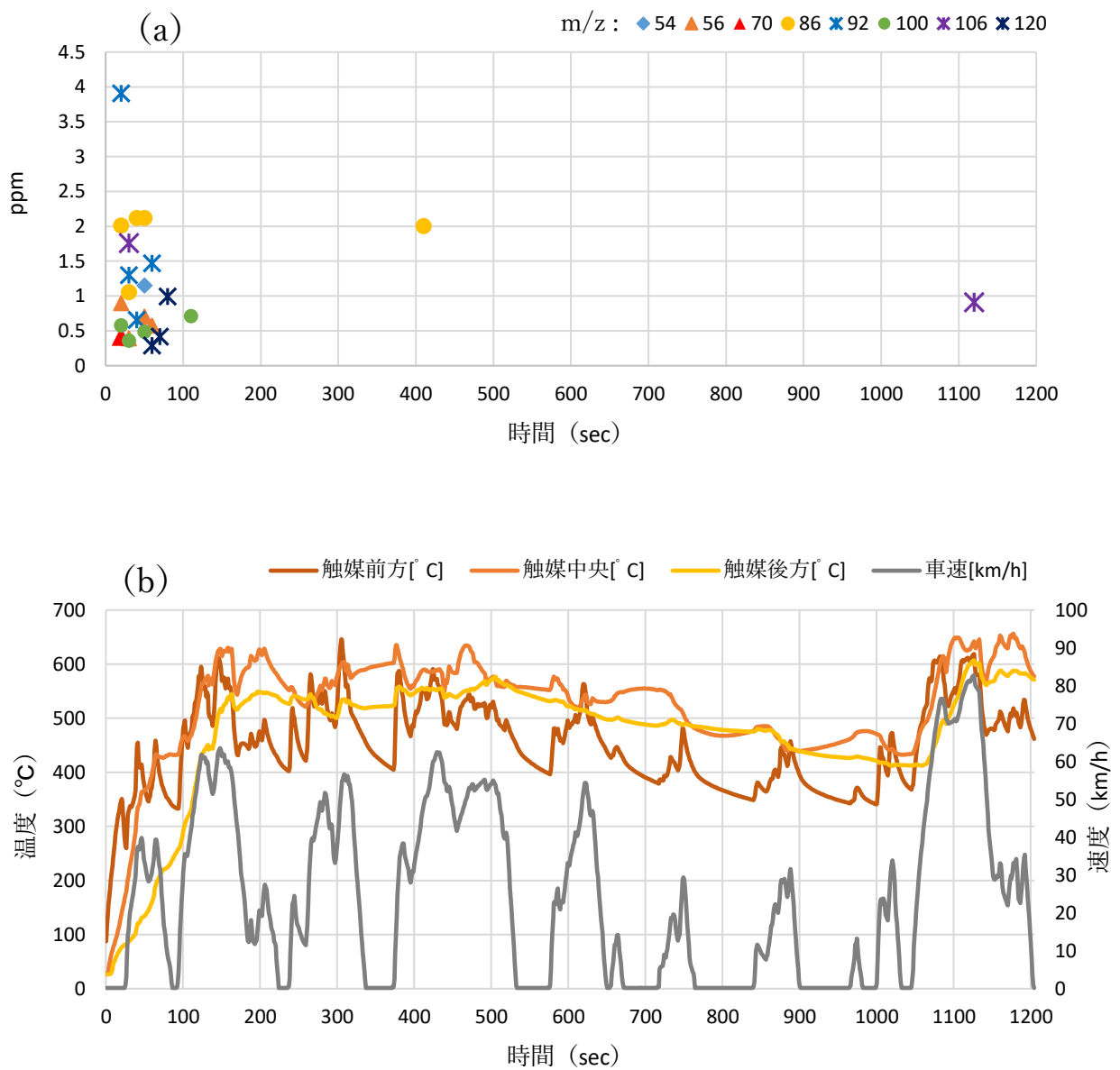


図 4-2 JC08（冷機始動）新品の三元触媒を用いた試験での経時データ

(a) TOF-MS による各質量数の VOC 濃度の経時変化, (b) 三元触媒の温度と車速の経時変化

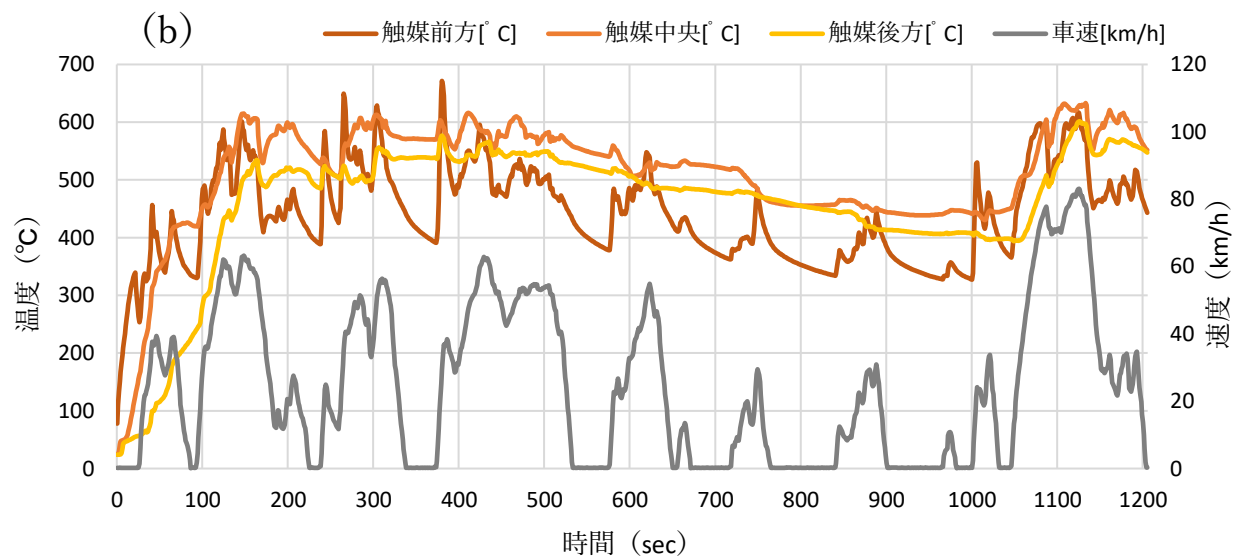
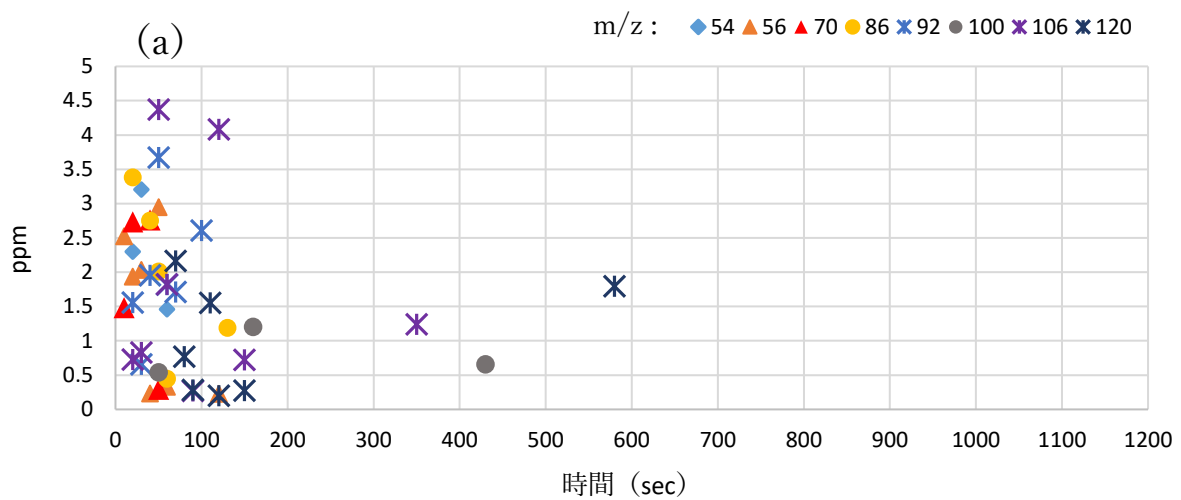


図 4-3 JC08 モード（冷機始動）使用過程の三元触媒を用いた試験での経時データ

(a) TOF-MS による VOC 濃度の経時変化, (b) 三元触媒の温度と車速の経時変化

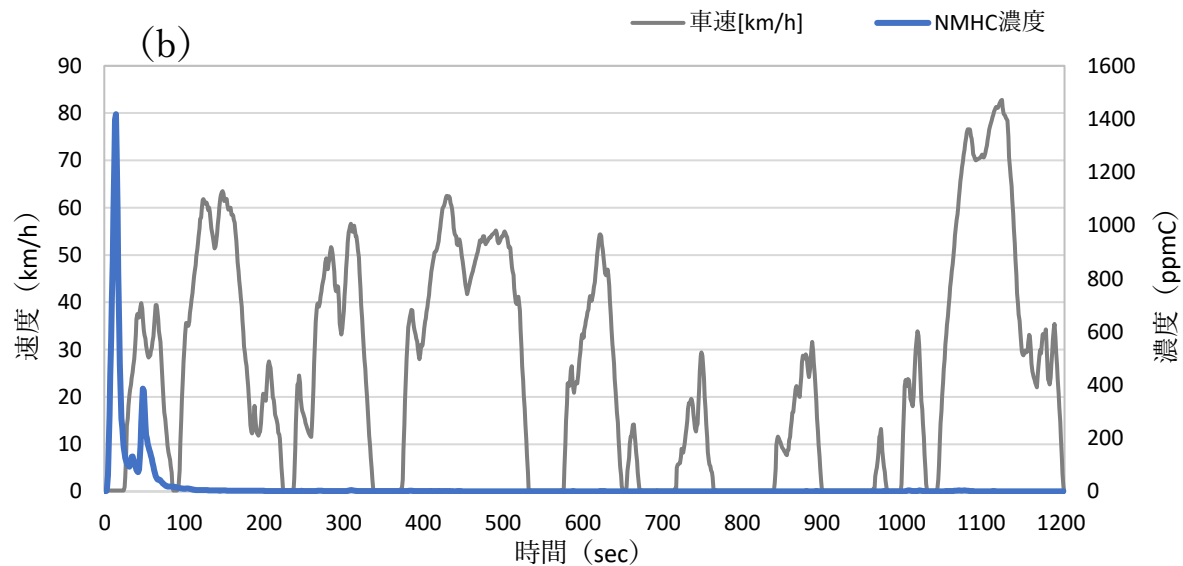
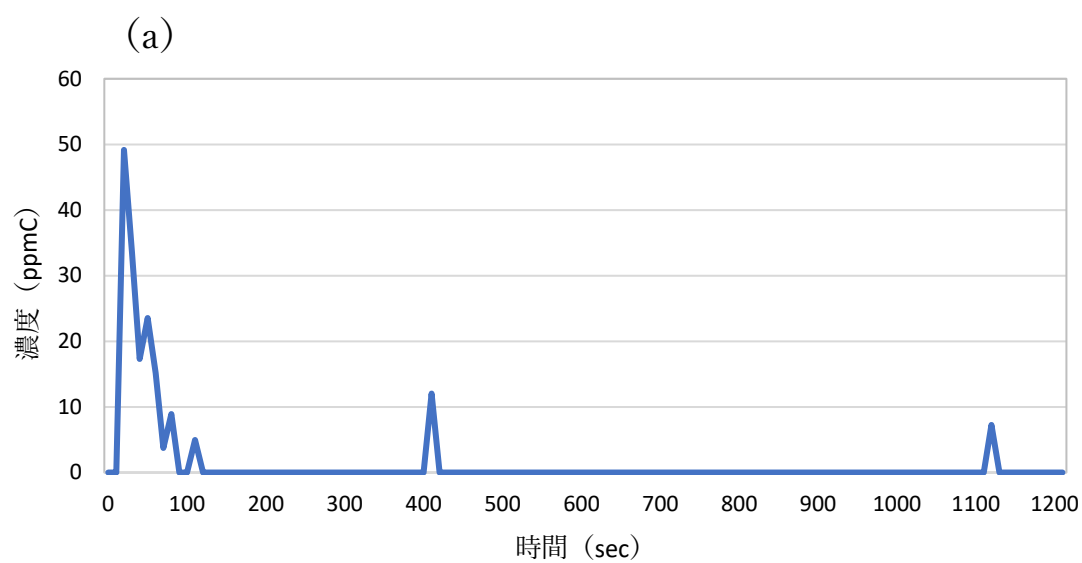


図 4-4 JC08（冷機始動）新品の三元触媒を用いた試験における THC 濃度の経時変化

(a)TOF-MS による計測結果, (b) FID による計測結果と車速の経時変化

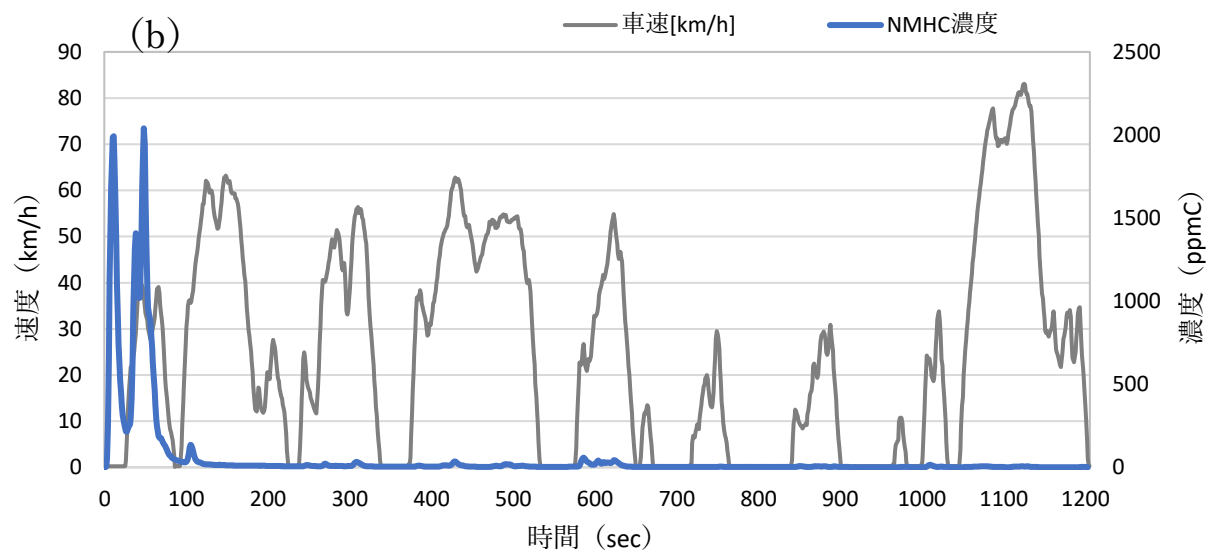
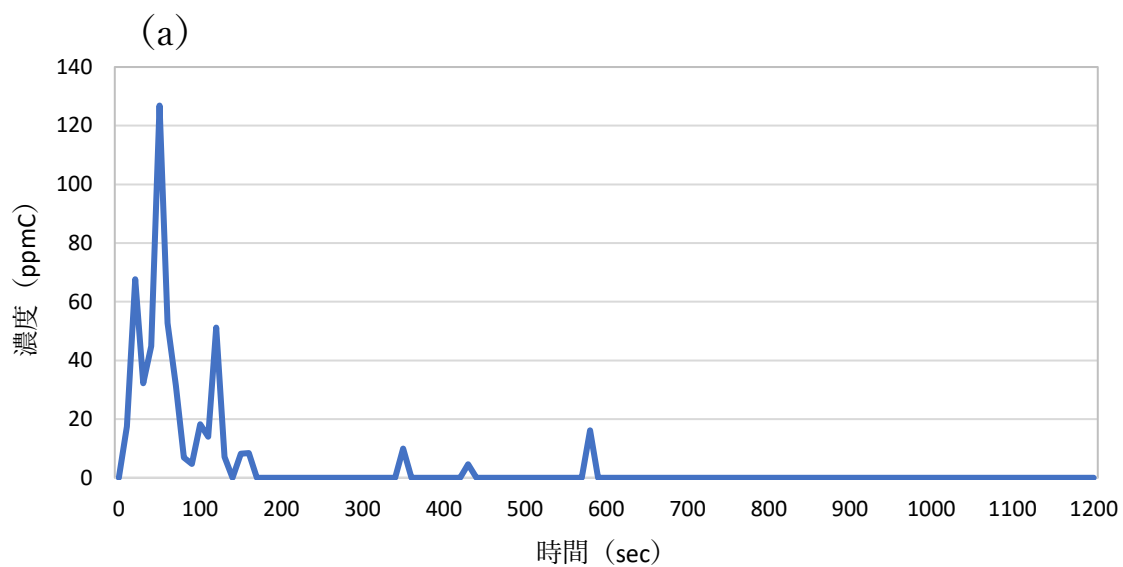


図 4-5 JC08（冷機始動）使用過程の三元触媒を用いた試験での THC の経時変化

(a) TOF-MS による計測結果, (b) FID による計測結果と車速の経時変化

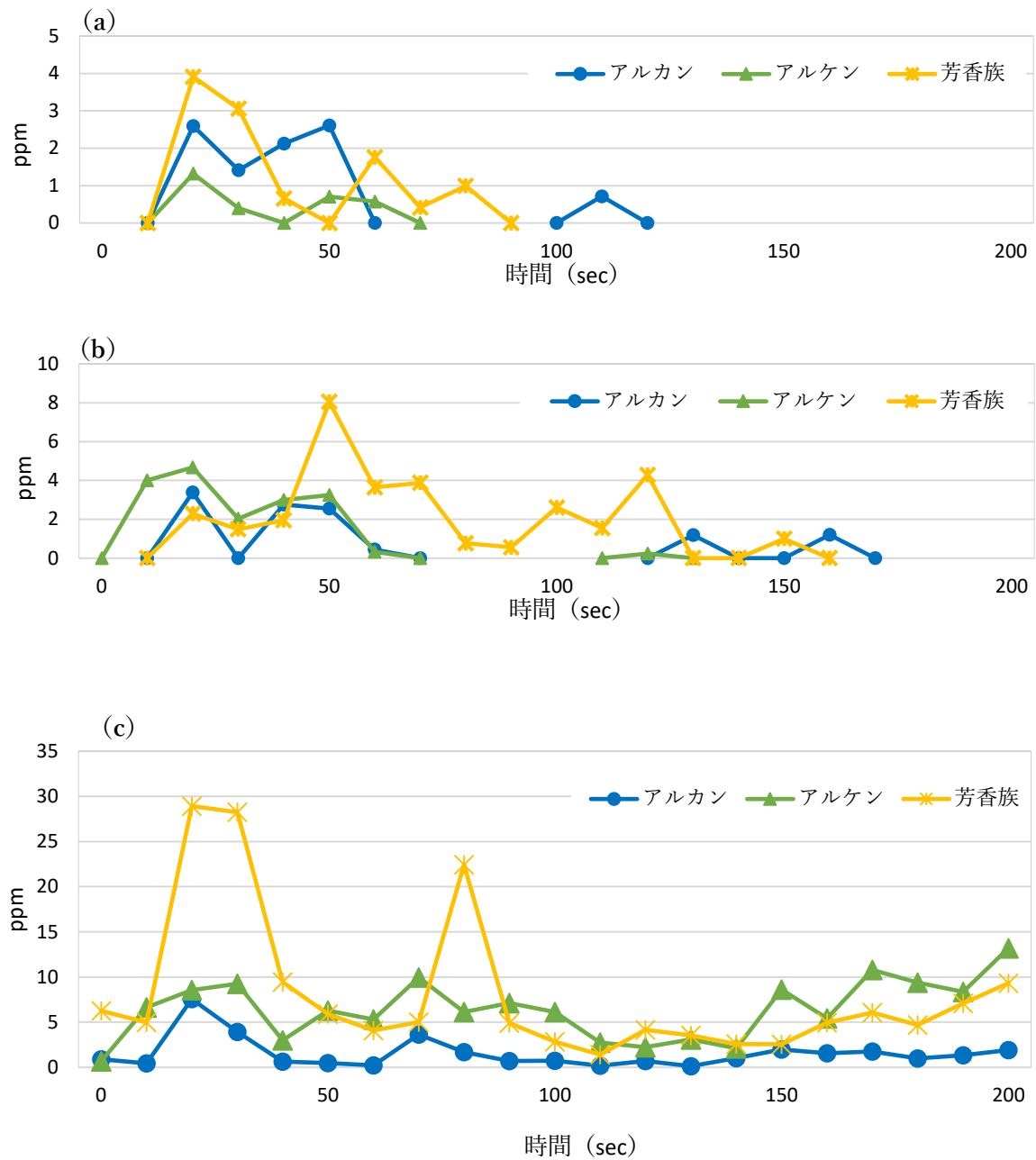


図 4-6 冷機始動時の化合物群ごとの VOC 濃度経時変化

- (a) JC08/新品の三元触媒を用いた場合, (b) JC08/使用過程の三元触媒を用いた場合,
(c) 東京都 No.5/使用過程の三元触媒を用いた場合

表 4-1 自動車排出ガス中の主な VOC の沸点（1 気圧）

化合物群	VOC	沸点（℃）
アルカン	エタン	-89
	プロパン	-42
	ブタン	-0.5
アルケン	エチレン	-103.7
	プロピレン	-47.6
	1-ブテン	-6.5
芳香族	トルエン	110.6
	<i>m</i> -キシレン	139
	1,3,5-トリメチルベンゼン	164

4.2 三元触媒の温度と非メタン炭化水素の濃度の経時変化

各走行パターン（暖機始動）における三元触媒温度の経時変化、車速変化、および全炭化水素からオゾン生成能の低いメタンを除いたものである非メタン炭化水素(Non-Methane Hydro-Carbon: NMHC)の濃度変化をまとめたものを図 4-7-1～図 4-7-10 に示す。どの走行パターンにおいても、触媒前方の温度は車速と高い相間を示したが、後方の温度はさほど相間は示さなかった。

三元触媒が新品から使用過程へと切り替わることによる各温度センサの平均温度の変化を表 4-2 に示す。どの走行パターン、どの温度センサの位置においても平均温度が 10～20℃ほど低下していることが確認された。三元触媒による浄化反応に伴う発熱反応が触媒の劣化によって減少したため触媒付近の温度が低下したと考えられる。

表 4-2 三元触媒の平均温度

三元触媒: 新品			
走行パターン	触媒前方(°C)	触媒中央(°C)	触媒後方(°C)
JC08(冷機始動)	449.2	523.0	473.3
JC08(暖機始動)	455.5	539.0	509.8
東京都 No.2	394.8	482.5	455.2
東京都 No.5	430.6	507.3	470.8
東京都 No.8	476.5	552.0	515.1
東京都 No.10	521.6	630.1	598.8
三元触媒: 使用過程			
走行パターン	触媒前方(°C)	触媒中央(°C)	触媒後方(°C)
JC08(冷機始動)	440.2	510.5	458.8
JC08(暖機始動)	440.3	522.2	486.5
東京都 No.2	377.8	459.7	421.0
東京都 No.5	421.4	496.6	450.9
東京都 No.8	463.4	533.8	488.0
東京都 No.10	509.3	610.1	580.2

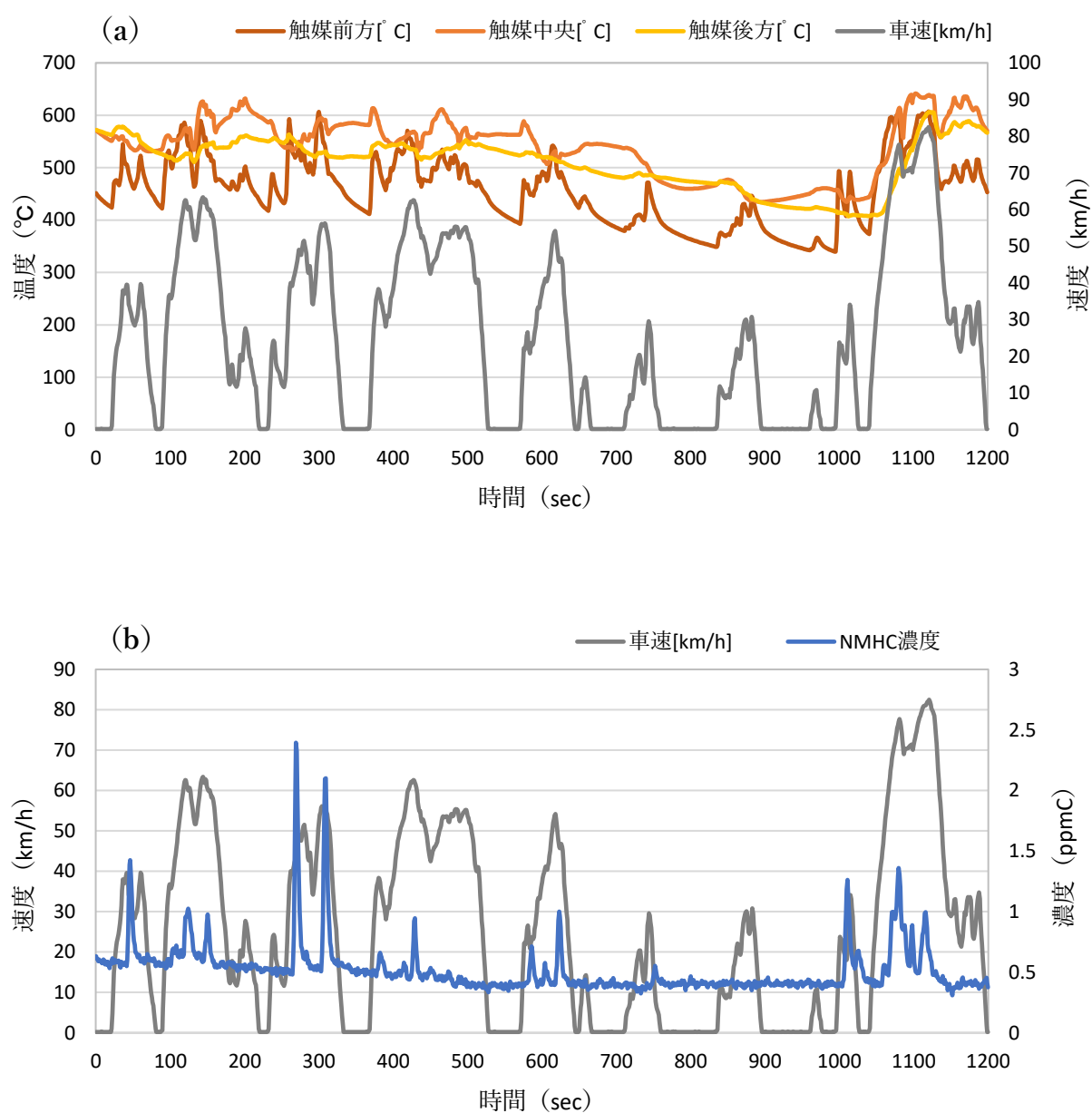


図 4-7-1 JC08 暖機始動/新品の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

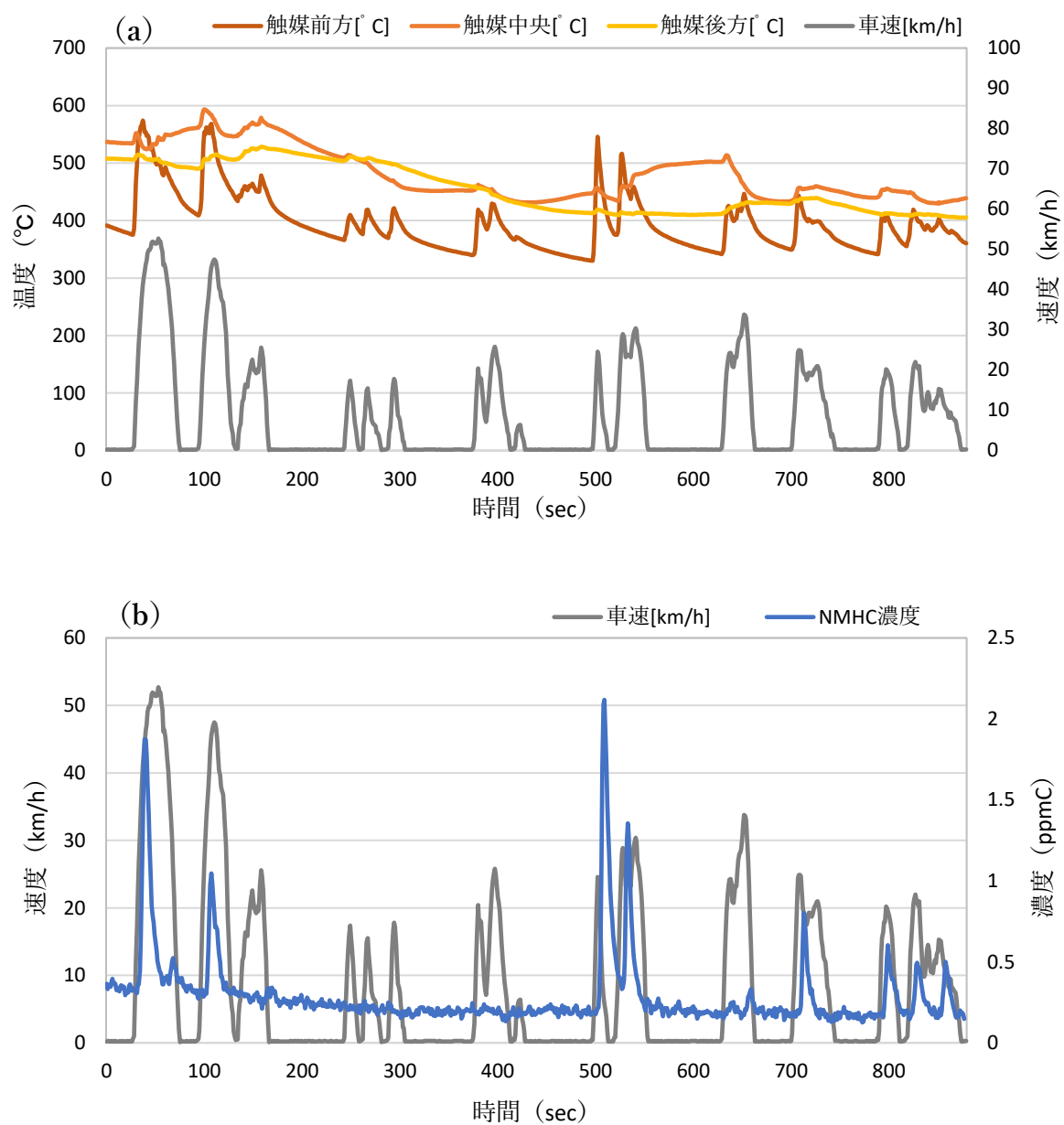


図 4-7-2 東京都 No.2 暖機始動/新品の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

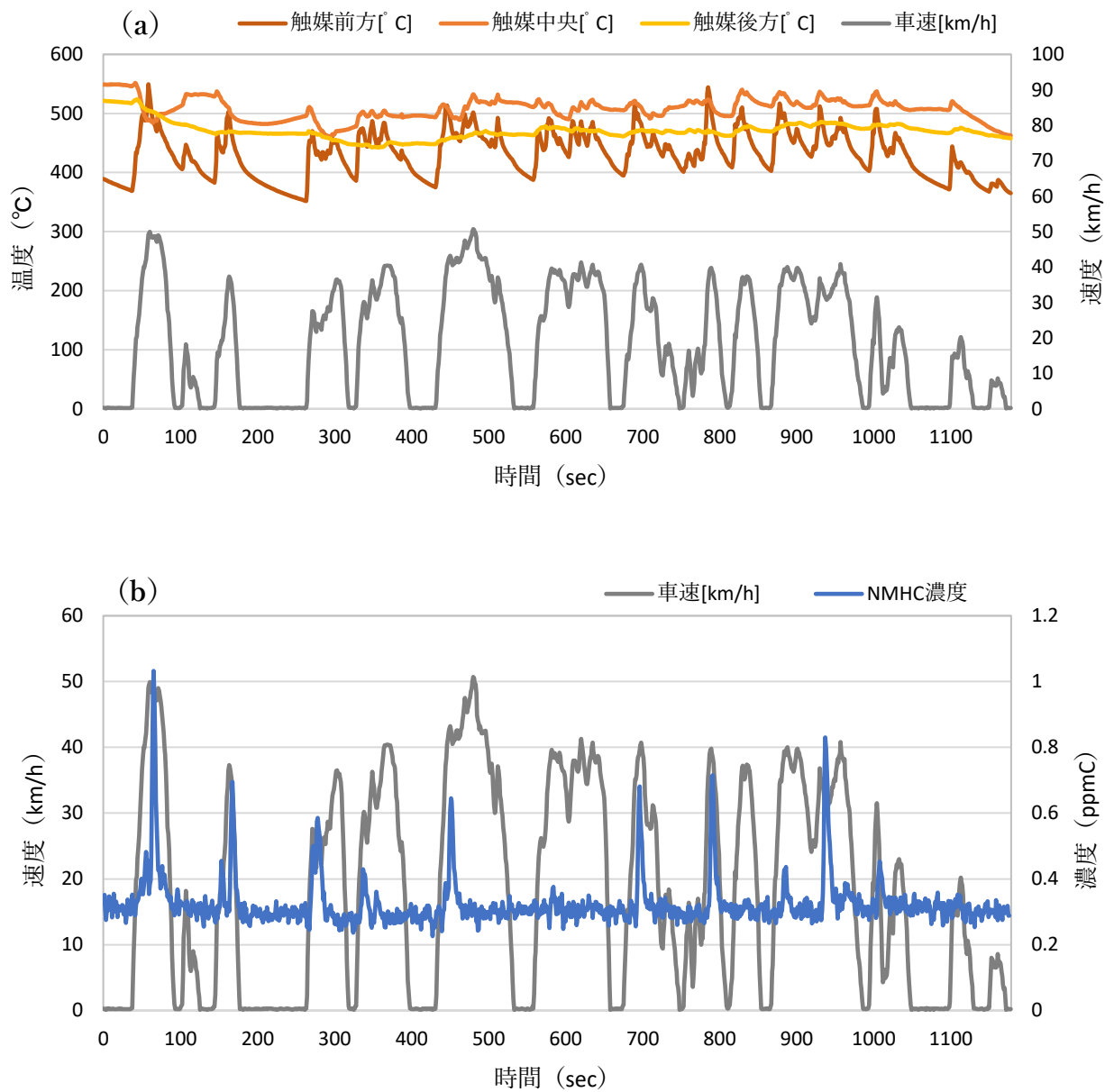


図 4-7-3 東京都 No.5 暖機始動/新品の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

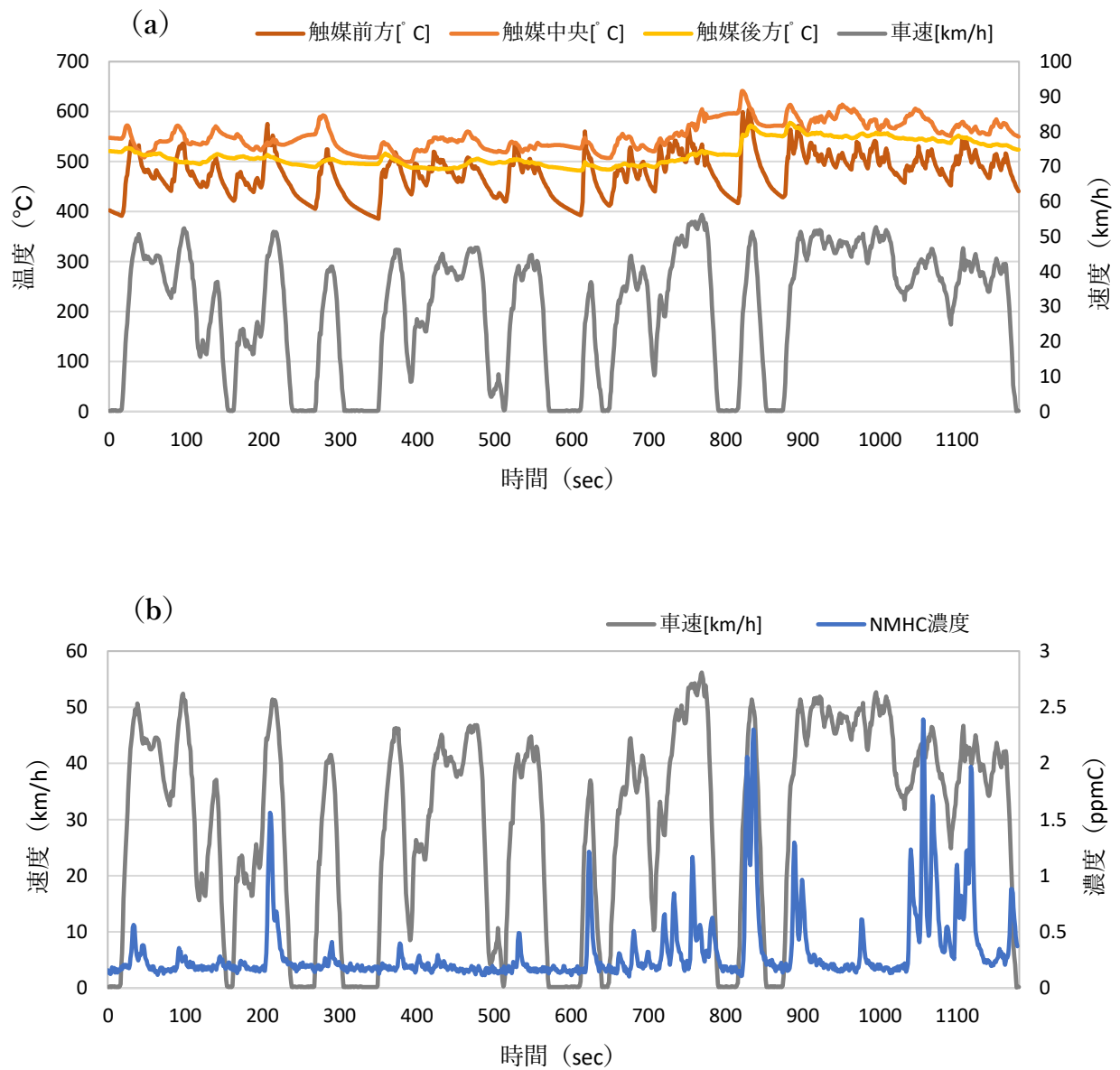


図 4-7-4 東京都 No.8 暖機始動/新品の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

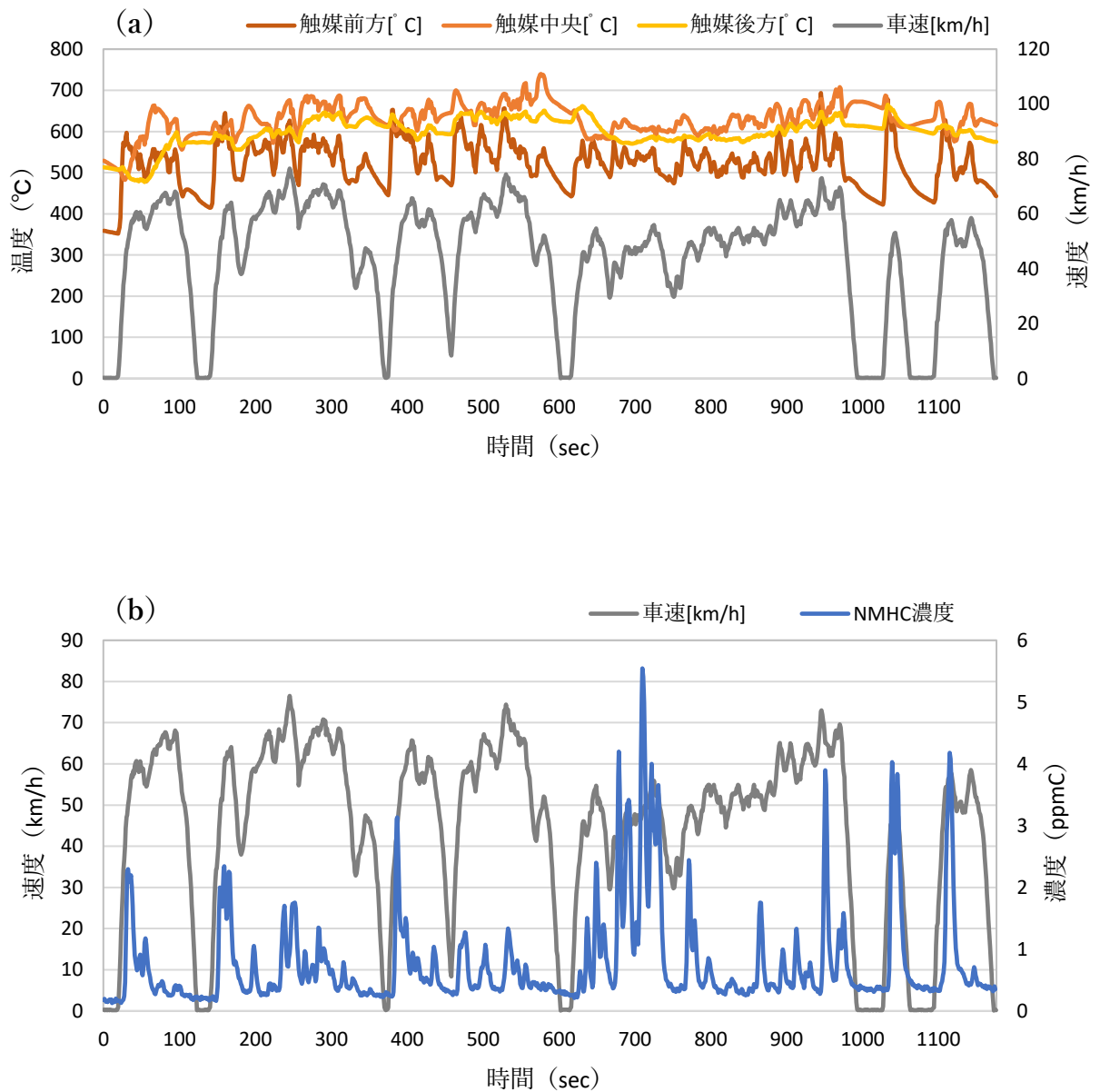


図 4-7-5 東京都 No.10 暖機始動/新品の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

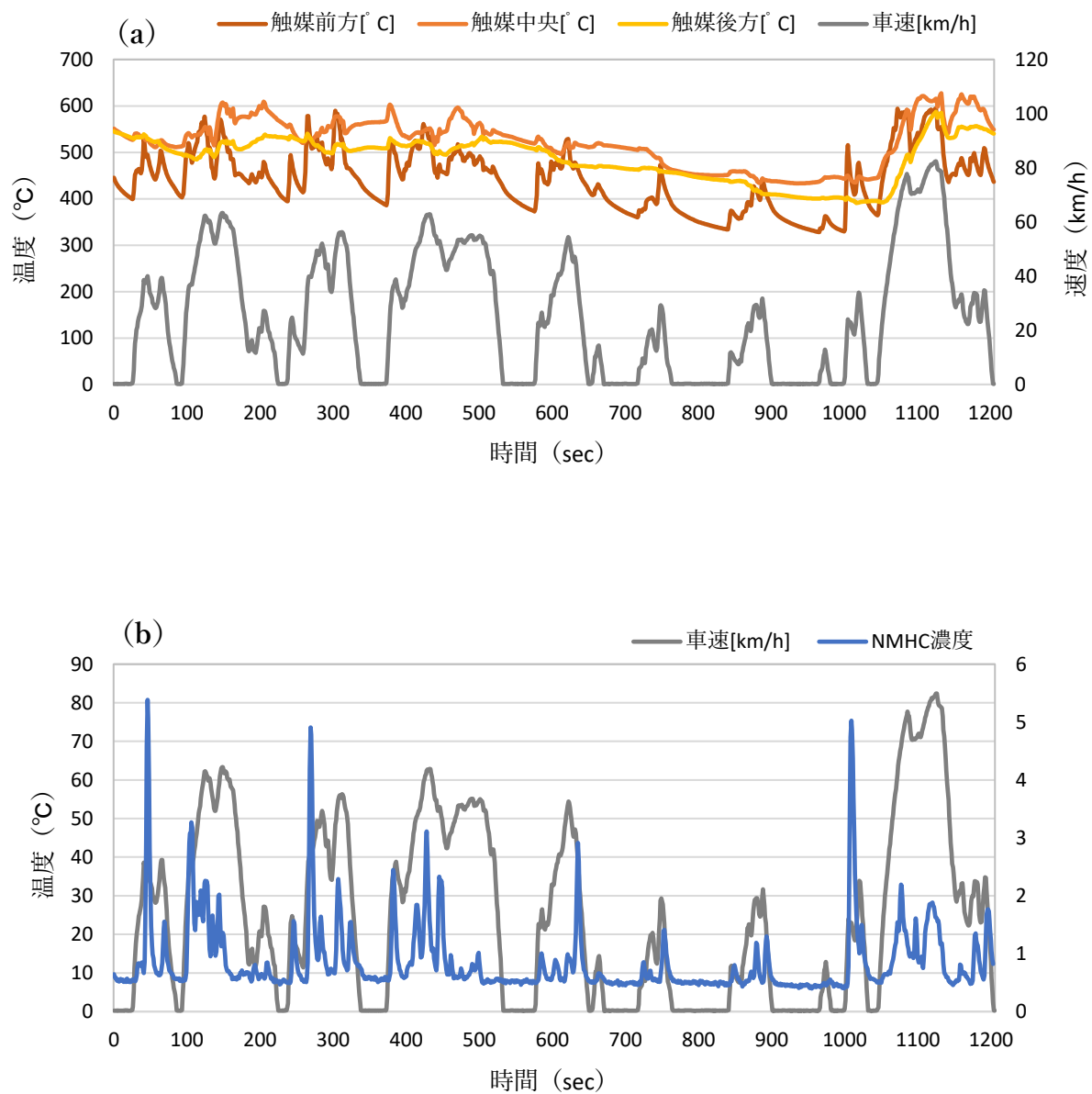


図 4-7-6 JC08 暖機始動/使用過程の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

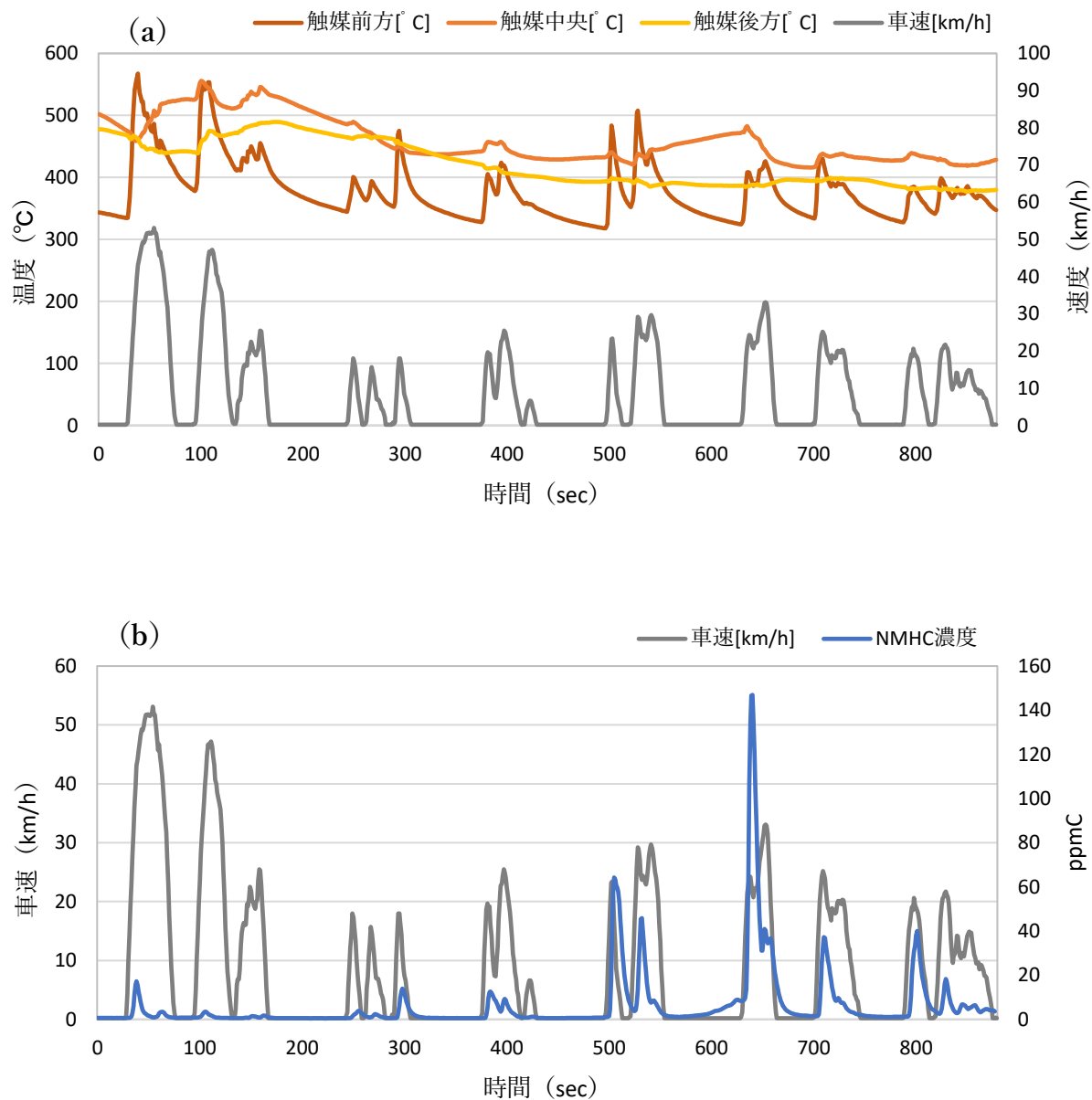


図 4-7-7 東京都 No.2 暖機始動/使用過程の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

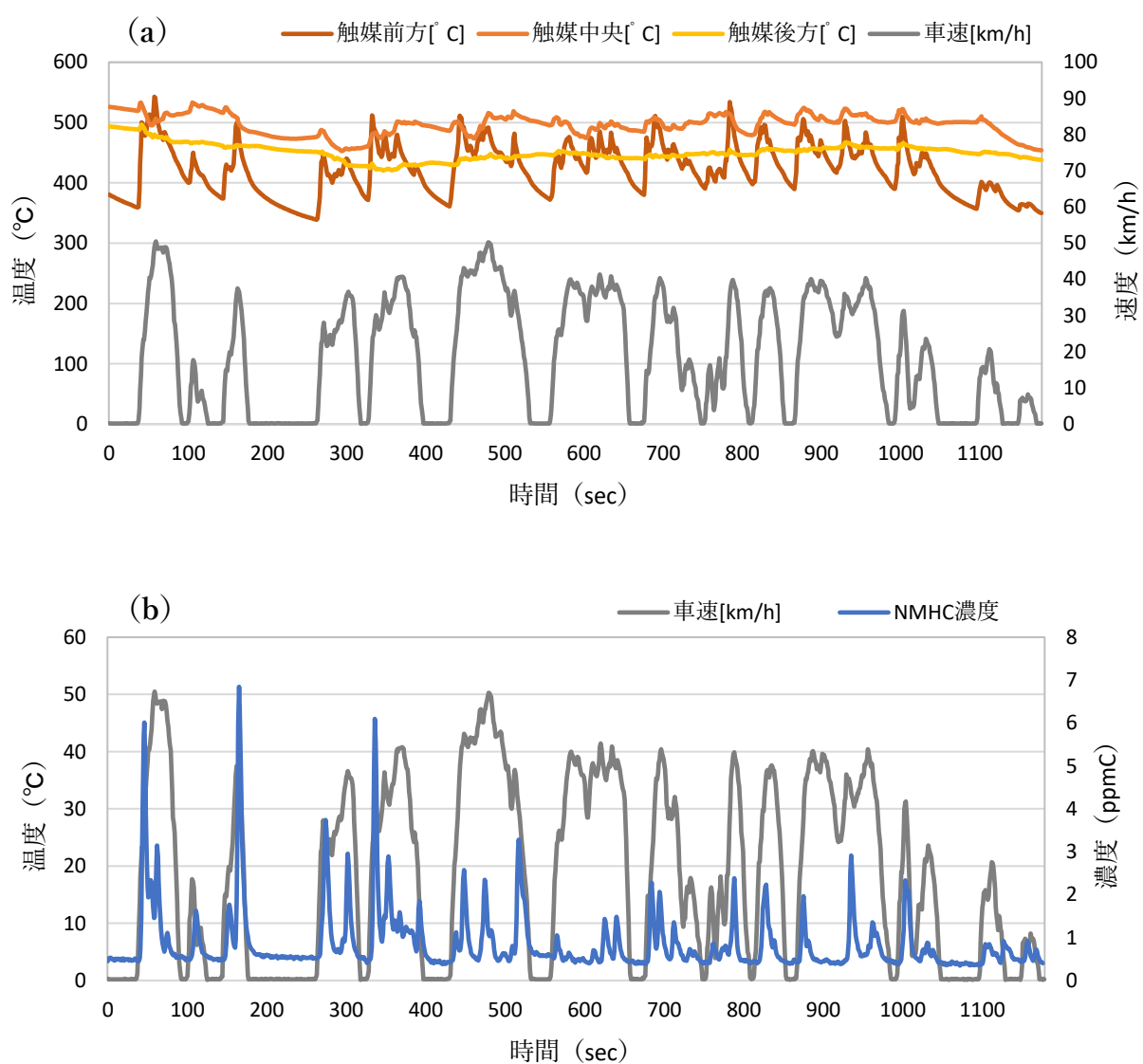


図 4-7-8 東京都 No.5 暖機始動/使用過程の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

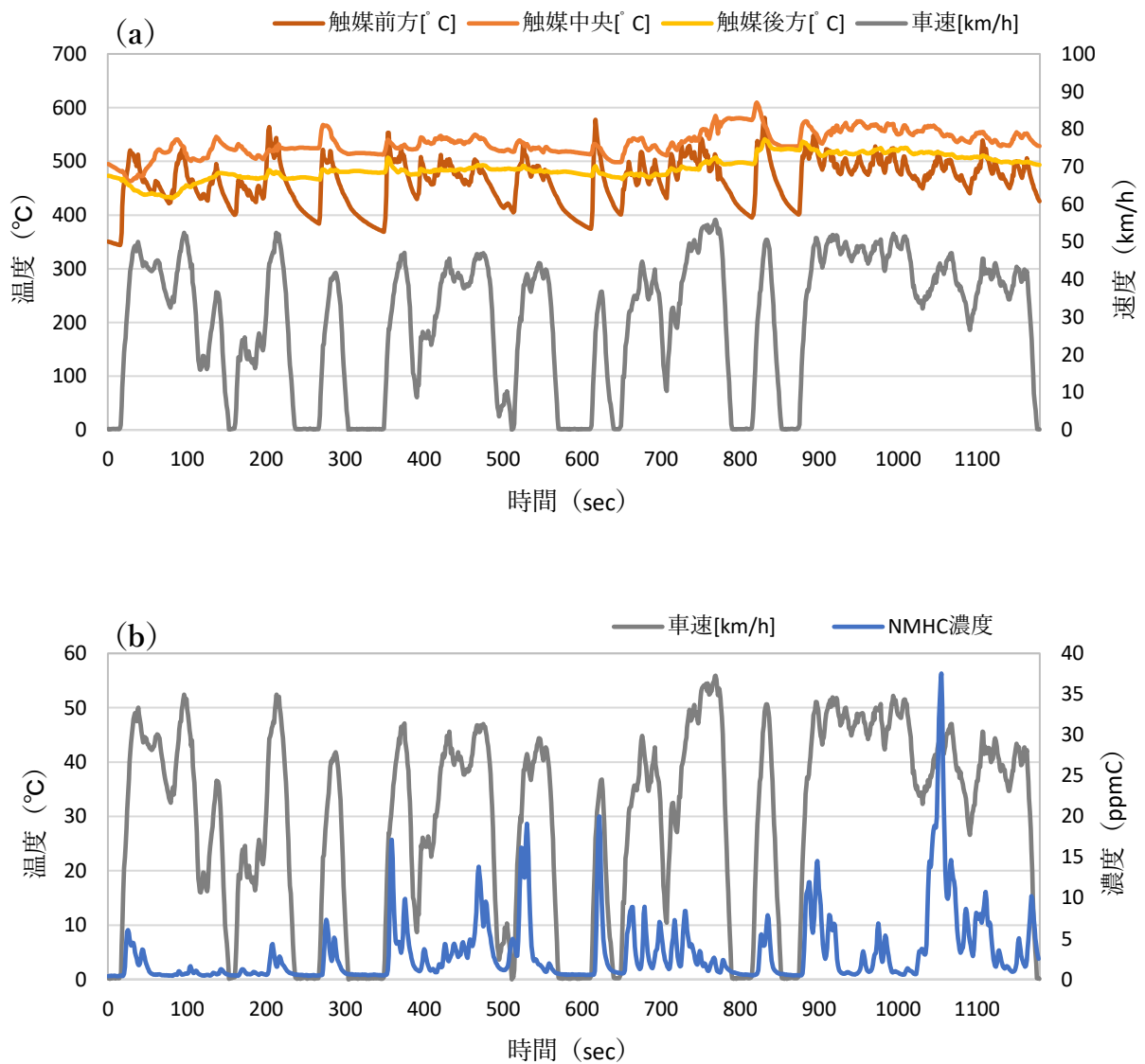


図 4-7-9 東京都 No.8 暖機始動/使用過程の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

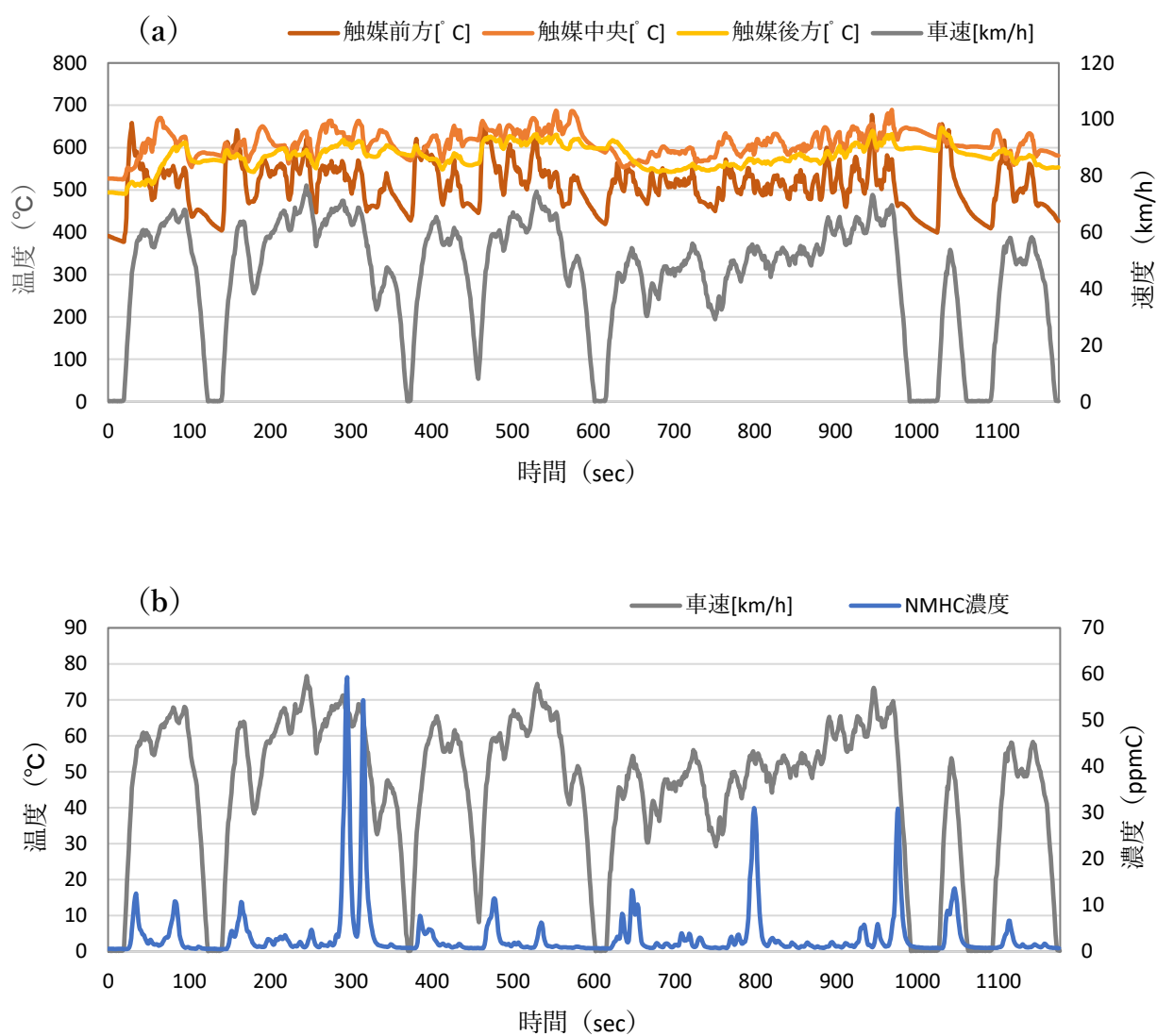


図 4-7-10 東京都 No.10 暖機始動/使用過程の三元触媒を用いた試験における経時変化データ

(a) 触媒温度と車速の経時変化, (b) 車速と NMHC 濃度の経時変化

4.3 各 VOC 成分の排出係数

走行パターンとして JC08 モードを用い、冷機始動と暖機始動 2 つの始動方法で、新品および使用過程の三元触媒を用いた場合と三元触媒無しの場合で測定試験を行った際の GC/MS による各 VOC 成分の排出係数（単位走行距離あたりの排出量 (mg/km)）とオゾン生成能を表 4-3-1 ～表 4-3-8 に示す。

（i）冷機始動

三元触媒が新品から使用過程へ切り替わることで、アルケンや芳香族において、排出係数が 5 ～10 倍に増大した化合物が多く確認された。一方で、アルカンにおいては排出係数があまり増大していない化合物が多く、2,2-ジメチルブタンや 2,3-ジメチルブタン、2-メチルペンタン、3-メチルペンタン等、排出係数が減少している化合物も確認された。

（ii）暖機始動

冷機始動時とは異なり、三元触媒が新品から使用過程へ切り替わることでアルカンや芳香族においてはほとんどの成分の排出係数が増大したものの、アルケンにおいては逆に減少する成分がいくつか確認された。

（iii）触媒無し

三元触媒を取り外した条件での試験においては冷機始動における大半の VOC 成分の排出係数が暖機始動のそれと比べて 1.3～1.6 倍大きかった。三元触媒の有無に関係なく冷機始動時の VOC 排出量が多かった理由としては、冷機始動の際、燃焼の安定化・車両運動性能確保のために過混合気で燃焼を行っていること、始動直後はエンジンや吸気ポートの壁面の温度が低く、燃料成分が液状のままエンジン筒内に残存し、それが暖機とともに排出された、といったことが要因として考えられる [23]。

表 4-3-1 JC08 冷機始動における排出係数（アルカン）

化合物名	使用過程	新品	触媒無し
エタン	0.898	0.598	17.8
プロパン	0.105	5.87E-02	1.20
n-ブタン	0.459	0.308	12.7
2-メチルプロパン(イソブタン)	0.230	0.160	3.57
2,2-ジメチルブタン	4.70E-02	0.091	2.57
n-ペンタン	2.10	1.65	41.4
n-ヘキサン	1.12	0.990	25.0
n-ヘプタン	0.498	0.368	10.9
2-メチルブタン(イソペンタン)	0.161	0.133	2.50
2,3-ジメチルブタン	0.193	0.298	8.40
2-メチルペンタン	1.22	1.35	33.9
3-メチルペンタン	0.874	0.974	24.7
2,4-ジメチルペンタン	0.147	0.140	3.38
シクロペンタン	0.143	0.181	5.19
メチルシクロペンタン	0.516	0.506	13.3
n-オクタン	0.148	7.82E-02	3.19
n-ノナン	7.35E-02	2.54E-02	1.38
n-デカン	5.94E-02	1.63E-02	1.16
n-ウンデカン	3.79E-02	7.90E-03	8.67E-02
2-メチルヘキサン	0.880	0.703	18.5
2,3-ジメチルペンタン	0.273	0.232	5.93
3-メチルヘキサン	0.951	0.780	20.5
2,2,4-トリメチルペンタン	4.87E-02	3.70E-02	0.734
2,3,4-トリメチルペンタン	2.42E-02	1.46E-02	0.813
2-メチルヘプタン	0.260	0.169	5.98
3-メチルヘプタン	0.279	0.182	6.71
シクロヘキサン	8.08E-02	7.25E-02	1.95
メチルシクロヘキサン	0.197	0.139	4.19

単位は全て mg/km

表 4-3-2 JC08 冷機始動における排出係数（アルケン）

化合物名	使用過程	新品	触媒無し
エチレン	2.63	1.66	152
プロペン(プロピレン)	1.13	0.512	75.6
1-ブテン	0.207	5.56E-02	12.6
1-ペンテン	0.164	8.46E-02	5.05
3-メチル-1-ブテン	4.07E-02	7.79E-03	1.95
1-ヘキセン	0.142	0.00	6.87
1-ヘプテン	0.169	0.122	4.66
c-2-ブテン	0.112	5.03E-02	4.20
t-2-ブテン	0.153	8.51E-02	5.97
2-メチルプロペン(イソブテン)	0.859	0.174	33.1
c-2-ペンテン	7.23E-02	1.37E-02	2.88
t-2-ペンテン	1.28	0.965	33.6
2-メチル-1-ブテン	0.278	0.120	5.97
2-メチル-2-ブテン	0.133	1.44E-02	7.16
c-1,3-ペンタジエン	2.07E-02	1.46E-03	1.43
t-1,3-ペンタジエン	1.26E-02	1.02E-03	0.719
c-2-ヘキセン	8.31E-02	2.85E-02	2.88
t-2-ヘキセン	6.33E-02	1.43E-02	2.25
2-メチル-1-ペンテン	6.48E-02	6.48E-03	3.22
c-3-ヘキセン	3.74E-02	1.11E-02	1.30
c-3-メチル-2-ペンテン	5.99E-02	2.06E-02	1.90
t-3-メチル-2-ペンテン	9.27E-02	3.51E-02	2.62
1,3-ブタジエン	0.151	1.14E-02	16.6
2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)	8.94E-02	2.81E-02	2.99

単位は全て mg/km

表 4-3-3 JC08 冷機始動における排出係数（芳香族）

化合物名	使用過程	新品	触媒無し
ベンゼン	1.16	0.909	42.1
トルエン	2.91	1.64	147
エチルベンゼン	0.414	0.110	22.3
イソプロピルベンゼン(クメン)	2.37E-02	6.49E-03	0.849
プロピルベンゼン	0.111	1.70E-02	5.02
<i>o</i> -キシレン	0.381	0.120	19.4
<i>m</i> -キシレン	0.805	0.305	42.0
<i>p</i> -キシレン	0.346	0.114	12.4
1,2,4-トリメチルベンゼン	0.797	0.178	31.9
スチレン	9.23E-02	4.29E-03	8.12
1,3,5-トリメチルベンゼン	0.229	6.04E-02	8.54
<i>o</i> -エチルトルエン	0.156	3.14E-02	6.85
<i>m</i> -エチルトルエン	0.484	0.103	20.7
<i>p</i> -エチルトルエン	0.194	4.49E-02	8.13
1,2,3-トリメチルベンゼン	0.152	2.69E-02	6.19
<i>m</i> -ジエチルベンゼン	4.58E-02	8.25E-03	1.56
<i>p</i> -ジエチルベンゼン	0.00	1.82E-03	0.484
2-エチル- <i>p</i> -キシレン	8.48E-02	1.41E-02	3.29
4-エチル- <i>m</i> -キシレン	7.60E-02	1.21E-02	0.362
1,2,3,5-テトラメチルベンゼン	9.76E-02	1.58E-02	0.474

単位は全て mg/km

表 4-3-4 JC08 冷機始動における排出係数（アセチレン他）

化合物名	使用過程	新品	触媒無し
アセチレン	0.790	0.881	68.7
ホルムアルデヒド	0.00	0.00	0.00
アセトアルデヒド	0.00	0.00	0.00
プロピオンアルデヒド	0.00	0.00	0.00
n-ブチル,イソ-ブチルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
イソ-バレルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
バレルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
ヘキサアルデヒド	0.00	0.00	0.00
ベンズアルデヒド	0.00	0.00	0.00
o-トルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
m-,p-トルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
2,5-ジメチルベンズアルデヒド	0.00	0.00	0.00
アセトン (LCMS)	0.00	0.00	0.00
メチルエチルケトン	5.94E-02	4.55E-02	1.03
メチルイソブチルケトン	1.00E-02	2.78E-03	2.85E-03
酢酸メチル	9.65E-04	0.00	0.211
酢酸エチル	1.19	1.05	26.5
酢酸ブチル	1.12E-02	4.95E-04	1.01E-02
酢酸イソブチル	4.71E-03	0.00	0.00
イソプロピルアルコール	1.26E-02	2.09E-03	0.00
n-プロピルアルコール	1.51E-02	0.00	1.19
1-ブタノール	0.00	0.00	0.00
MTBE	0.00	0.00	0.00
ETBE	0.738	1.16	22.6
アクロレイン	0.00	0.00	0.00
クロトンアルデヒド	0.00	0.00	0.00

単位は全て mg/km

表 4-3-5 JC08 暖機始動における排出係数（アルカン）

化合物名	使用過程	新品	触媒無し
エタン	1.88E-02	3.03E-03	12.7
プロパン	1.67E-03	1.43E-03	0.818
n-ブタン	4.88E-03	1.69E-03	9.36
2-メチルプロパン(イソブタン)	4.23E-03	9.05E-04	2.74
2,2-ジメチルブタン	5.58E-04	0.00	1.63
n-ペンタン	1.75E-02	8.42E-03	30.6
n-ヘキサン	1.06E-02	5.00E-03	16.1
n-ヘプタン	5.40E-03	1.75E-03	6.80
2-メチルブタン(イソペンタン)	6.17E-04	2.96E-04	1.67
2,3-ジメチルブタン	3.51E-03	2.15E-03	5.41
2-メチルペンタン	1.41E-02	7.59E-03	22.3
3-メチルペンタン	8.97E-03	5.12E-03	16.1
2,4-ジメチルペンタン	1.68E-03	1.19E-03	2.18
シクロペンタン	1.68E-03	5.61E-04	3.81
メチルシクロペンタン	4.34E-03	2.25E-03	8.40
n-オクタン	1.58E-03	1.15E-03	1.94
n-ノナン	4.76E-04	0.00	0.822
n-デカン	0.00	0.00	0.663
n-ウンデカン	0.00	1.67E-03	0.106
2-メチルヘキサン	7.84E-03	2.35E-03	12.1
2,3-ジメチルペンタン	2.04E-03	1.05E-03	3.76
3-メチルヘキサン	1.17E-02	4.84E-03	12.0
2,2,4-トリメチルペンタン	8.32E-06	1.64E-04	0.476
2,3,4-トリメチルペンタン	0.00	5.35E-04	0.486
2-メチルヘプタン	3.03E-03	1.46E-03	3.73
3-メチルヘプタン	3.36E-03	7.72E-04	4.18
シクロヘキサン	3.71E-04	9.98E-04	1.19
メチルシクロヘキサン	1.28E-03	0.00	2.44

単位はすべて mg/km

表 4-3-6 JC08 暖機始動における排出係数（アルケン）

化合物名	使用過程	新品	触媒無し
エチレン	2.76E-03	2.24E-03	110
プロペン(プロピレン)	2.65E-03	1.43E-03	54.7
1-ブテン	9.05E-04	4.25E-04	8.92
1-ペンテン	7.19E-04	8.41E-04	3.70
3-メチル-1-ブテン	0.00	2.3E-04	1.41
1-ヘキセン	2.30E-03	0.00	4.57
1-ヘプテン	1.08E-03	1.71E-03	2.93
c-2-ブテン	2.81E-04	0.00	3.10
t-2-ブテン	4.77E-04	4.74E-04	4.42
2-メチルプロペン(イソブテン)	1.04E-02	4.55E-03	24.6
c-2-ペンテン	1.75E-03	7.26E-04	2.04
t-2-ペンテン	9.24E-03	3.55E-03	24.3
2-メチル-1-ブテン	5.69E-04	1.20E-03	4.14
2-メチル-2-ブテン	1.09E-03	5.07E-04	5.16
c-1,3-ペンタジエン	1.44E-04	1.29E-04	0.758
t-1,3-ペンタジエン	0.00	0.00	0.366
c-2-ヘキセン	7.40E-04	8.45E-04	2.14
t-2-ヘキセン	1.03E-03	6.94E-04	1.47
2-メチル-1-ペンテン	6.32E-04	0.00	2.13
c-3-ヘキセン	0.00	0.00	0.868
c-3-メチル-2-ペンテン	0.00	8.65E-05	1.22
t-3-メチル-2-ペンテン	0.00	0.00	1.69
1,3-ブタジエン	1.18E-03	3.43E-04	10.4
2-メチル-1,3-ブタジエン(イソプレン)	3.71E-04	3.21E-04	2.12

単位はすべて mg/km

表 4-3-7 JC08 暖機始動における排出係数（芳香族）

化合物名	使用過程	新品	触媒無し
ベンゼン	9.35E-03	1.16E-02	29.5
トルエン	7.82E-03	7.20E-03	95.4
エチルベンゼン	2.36E-03	5.97E-04	14.6
イソプロピルベンゼン(クメン)	0.00	4.94E-05	0.543
プロピルベンゼン	1.43E-03	5.05E-04	3.13
<i>o</i> -キシレン	2.93E-03	1.14E-03	12.3
<i>m</i> -キシレン	6.26E-03	4.20E-03	26.4
<i>p</i> -キシレン	2.22E-03	1.52E-03	8.53
1,2,4-トリメチルベンゼン	7.90E-03	4.40E-03	20.2
スチレン	1.27E-03	9.92E-04	6.31
1,3,5-トリメチルベンゼン	2.43E-03	1.09E-03	5.34
<i>o</i> -エチルトルエン	1.56E-03	1.09E-03	4.29
<i>m</i> -エチルトルエン	5.64E-03	2.75E-03	13.0
<i>p</i> -エチルトルエン	2.10E-03	1.46E-03	5.12
1,2,3-トリメチルベンゼン	1.58E-03	9.00E-04	3.90
<i>m</i> -ジエチルベンゼン	1.65E-03	1.40E-03	1.05
<i>p</i> -ジエチルベンゼン	0.00	1.38E-05	0.349
2-エチル- <i>p</i> -キシレン	1.95E-03	6.81E-04	2.16
4-エチル- <i>m</i> -キシレン	1.58E-03	3.23E-04	0.487
1,2,3,5-テトラメチルベンゼン	2.09E-03	1.15E-03	0.676

単位はすべて mg/km

表 4-3-8 JC08 暖機始動における排出係数（アセチレン他）

化合物名	使用過程	新品	触媒無し
アセチレン	5.56E-04	5.7E-04	50.5
ホルムアルデヒド	0.00	0.00	0.00
アセトアルデヒド	0.00	0.00	0.00
プロピオンアルデヒド	0.00	0.00	0.00
n-ブチル,イソ-ブチルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
イソ-バレルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
バレルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
ヘキサアルデヒド	0.00	0.00	0.00
ベンズアルデヒド	0.00	0.00	0.00
o-トルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
m-,p-トルアルデヒド	0.00	0.00	0.00
2,5-ジメチルベンズアルデヒド	0.00	0.00	0.00
アセトン (LCMS)	0.00	0.00	0.00
メチルエチルケトン	0.00	0.00	0.956
メチルイソブチルケトン	0.00	0.00	8.64E-03
酢酸メチル	0.00	1.26E-04	0.148
酢酸エチル	1.05E-02	5.42E-03	17.1
酢酸ブチル	0.00	0.00	7.92E-03
酢酸イソブチル	2.04E-03	0.00	0.00
イソプロピルアルコール	4.14E-04	3.30E-03	6.07E-02
n-プロピルアルコール	0.00	0.00	1.08
1-ブタノール	9.84E-03	3.48E-04	0.00
MTBE	0.00	0.00	0.00
ETBE	1.80E-03	2.32E-03	15.7
アクロレイン	0.00	0.00	0.00
クロトンアルデヒド	0.00	0.00	0.00

単位はすべて mg/km

4.4 化合物群ごとの排出特性

新品および使用過程の三元触媒を用いて JC08 モード冷機始動・暖機始動で走行試験を行った際の、GC/MS による測定結果から得られた化合物群ごとにまとめた排出係数（単位走行距離あたりの排出量）を図 4-8 に示す。

（i）冷機始動

新品の三元触媒を用いた試験では VOC の総排出係数が 21.2 mg/km となった。このうちアルカンが占める割合が 48.6%と最も多く、次いでアルケンが 19.0%、芳香族が 17.6%を占めた。一方、使用過程の三元触媒を用いた試験では VOC の総排出係数が 31.4 mg/km となった。このうちアルカンが占める割合が 38.2%と最も多く、次いで芳香族が 27.2%、アルケンが 25.6%を占めた。

三元触媒が新品から使用過程へと切り替わることで、VOC の総排出係数が 1.48 倍に増大した。化合物群ごとに見ると、アルカンは 1.17 倍、アルケンは 2.00 倍、芳香族は 2.30 倍に増大した。各化合物群の浄化率（ $1 - (\text{使用過程・新品の三元触媒を取り付けた場合での排出係数}) \div (\text{触媒無しの場合での排出係数})$ ）を表すグラフを図 4-9 (a) に示す。新品の三元触媒と使用過程の三元触媒どちらを用いた場合もアルカンの浄化率がアルケン・芳香族に比べて低いことがわかる。冷機始動では新品の三元触媒と使用過程の三元触媒どちらも浄化性能が低下するため、酸化されやすい、すなわち浄化されやすいアルケンや芳香族と浄化されにくいアルカンの差が明確に表れたためであると考え [24]。

（ii）暖機始動

新品の三元触媒を用いた試験では VOC の総排出係数が 0.132 mg/km となった。このうちアルカンが占める割合が 42.8%と最も多く、次いで芳香族が 32.7%、アルケンが 15.4%を占めた。一方、使用過程の三元触媒を用いた試験では VOC 総排出係数が 0.256 mg/km となった。このうちアルカンが占める割合が 50.9%と最も多く、次いで芳香族が 24.3%、アルケンが 15.0%を占めた。

三元触媒が新品から使用過程へと切り替わることで、VOC の総排出係数が 1.94 倍に増大した。化合物群ごとに見ると、アルカンは 2.31 倍、アルケンは 1.88 倍、芳香族は 1.44 倍に増大した。

各化合物群の浄化率を表すグラフを図 4-9 (b) に示す。(i) と同様、新品の三元触媒と使用過程の三元触媒どちらを用いた場合もアルカンの浄化率がアルケン、芳香族に比べて低いことがわかる。一方図 4-8 に示した結果より、冷機始動では三元触媒が新品から使用過程へと切り替わってもアルカンの排出量が 1.17 倍にしか増大しなかったのに対して、暖機始動では三元触媒が新品から使用過程へと切り替わることでアルカンの排出量が 2 倍以上に増加していることがわかる。暖機始動の場合、三元触媒の浄化ポテンシャルが最大限発揮されるため、劣化による浄化率の低下がアルカン、アルケン、芳香族のいずれの排出量においても表れたものであると考えられる。

(iii) 冷機始動と暖機始動の差異

図 4-8 に示したものは単位走行距離(km)あたりの VOC 排出量(mg)を意味する。しかしながら、冷機始動においては排出量のほとんどが始動後 100 秒以内に排出されたものであり、単位走行距離あたりの排出量で考えるよりも 1 回の冷機始動でどれほどの VOC が排出されるかを考えるほうが、冷機始動での試験結果を VOC 排出量の試算に利用するうえで適切な方法となる。図 4-8 (a) に示した冷機始動時の排出係数に JC08 モードの走行距離である 8.172 km を掛け合わせ、冷機始動時の VOC 総排出量を算出した。同様に図 4-8 (b) に示した暖機始動時の排出係数に走行距離を掛け合わせ、暖機始動時の VOC 総排出量を算出し、冷機始動時の VOC 総排出量から暖機始動時の VOC 総排出量を引いて減算することで、1 回の冷機始動 (JC08) における VOC の総排出量増分を求めた。得られた排出量増分の結果を図 4-11 (a) に示す。

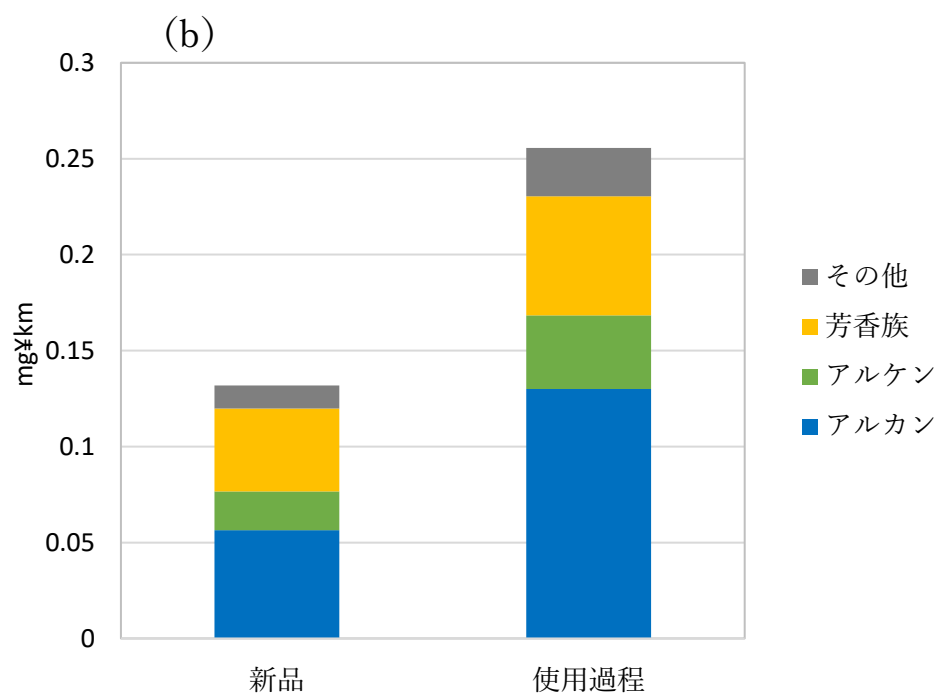
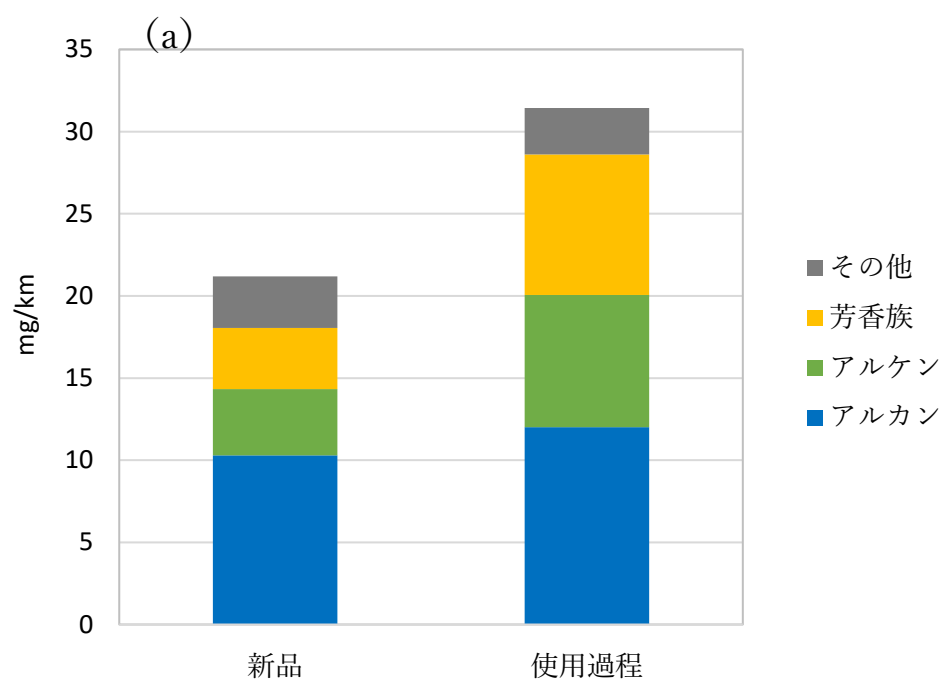


図 4-8 触媒劣化に伴う排出係数の変化 (a) JC08 冷機始動, (b) JC08 暖機始動

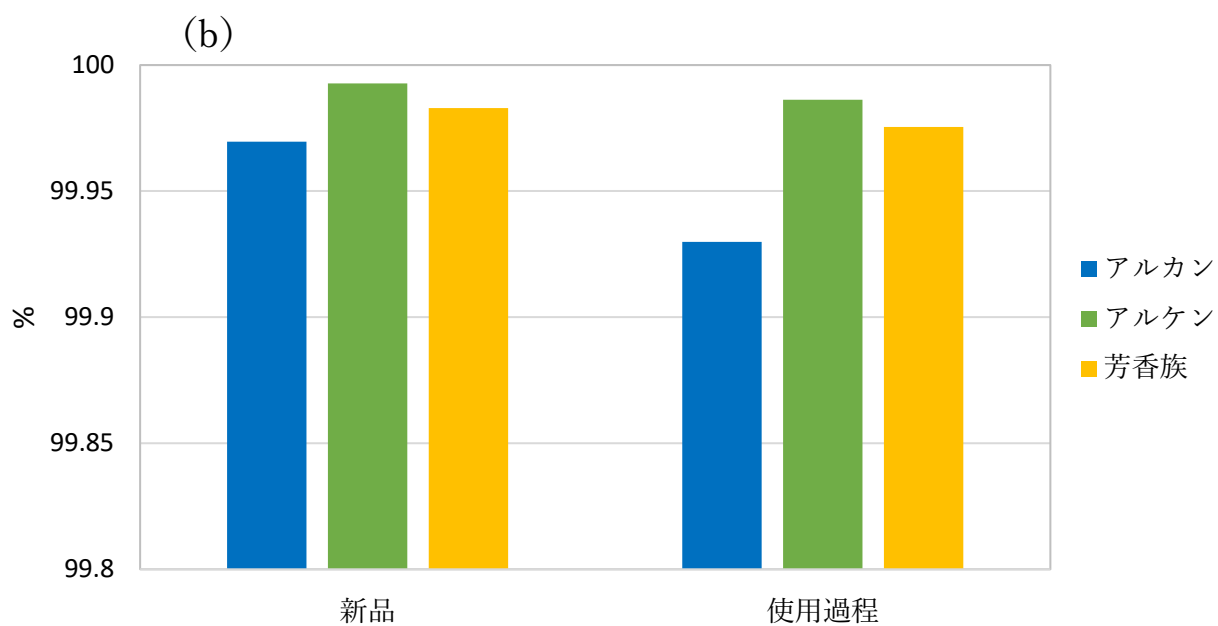
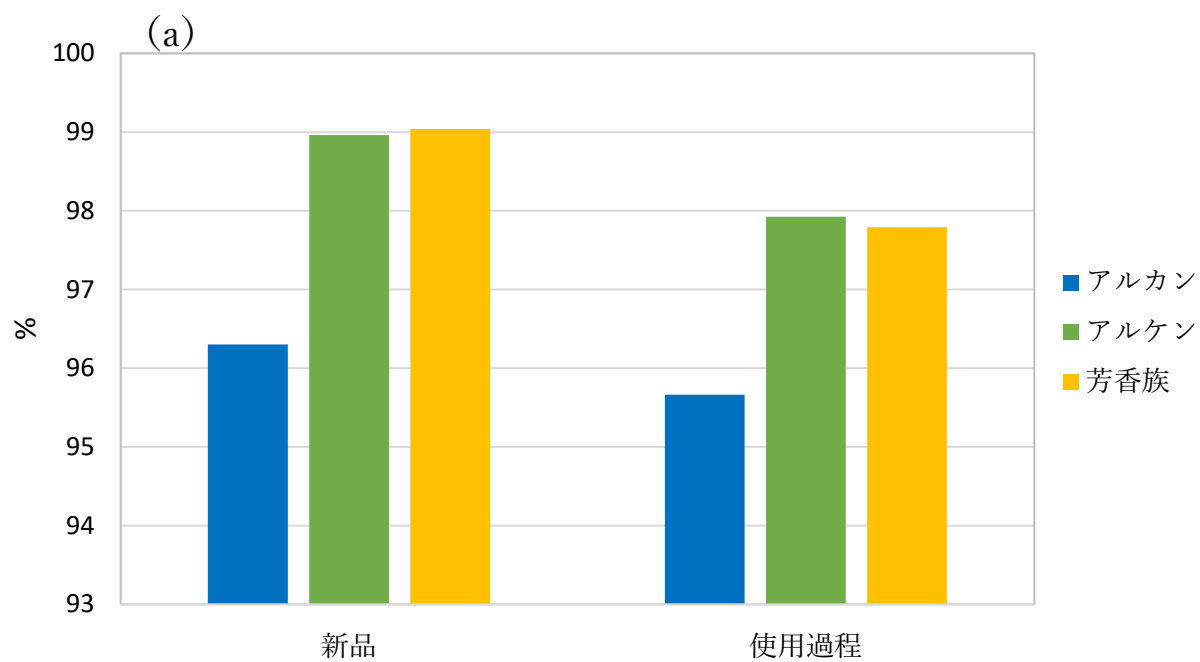


図 4-9 化合物群ごとの浄化率 (a) JC08 冷機始動, (b) JC08 暖機始動

4.5 環境影響

排出ガス中の VOC が及ぼす環境影響を評価するにあたり、VOC の排出によって最大でどれほどのオゾンが生成されるかを試算した。具体的には上記の結果で示した VOC の排出係数 (mg/km) に各成分の単位増加量あたりの最大オゾン生成量を意味するオゾン生成能 (MIR) [25] を掛け合わせることで試算を行った。得られた単位走行距離当たりの最大オゾン生成量 (mg-O₃/km) を図 4-10 に示す。

(i) 冷機始動

新品の三元触媒を用いた試験結果による試算では単位走行距離当たりの最大オゾン生成量が 72.9 mg-O₃/km となった。このうちアルケンによるものが最も多く全体の 53% を占めており、次いで芳香族によるものが 22%、アルカンによるものが 19% を占める形となった。一方、使用過程の三元触媒を用いた試験結果による試算では単位走行距離当たりの最大オゾン生成量が 141 mg-O₃/km となった。このうちアルケンによるものが最も多く全体の 54% を占めていた。次いで多かったのが芳香族で 33%、アルカンによるものは 11% であった。新品の三元触媒から使用過程の三元触媒に切り替わることで最大オゾン生成量が 2.0 倍に増加する結果となった。三元触媒が新品から使用過程へと切り替わることで VOC の総排出量が 1.48 倍に増加したことを考慮すると、VOC 排出量よりも高い比率で最大オゾン生成量が増加したといえる。これは、三元触媒の劣化により生じた浄化量低下分の多くをオゾン生成能の高いアルケンや芳香族が占めており、オゾン生成能の低いアルカンの排出量は大きな変化を示すことがなかったことによるものである、と考えられる。

(ii) 暖機始動

新品の三元触媒を用いた試験結果による試算では単位走行距離あたりの最大オゾン生成量が 0.485 mg-O₃/km となった。このうち芳香族によるものが最も多く全体の 46% を占めていた。次いでアルケンによるものが 36%、アルカンによるものが 15% を占める形となった。一方、使用過程の三元触媒を用いた試験結果による試算では単位走行距離あたりの最大オゾン生成量が 0.919 mg-O₃/km となった。このうち芳香族によるものが最も多く全体の 42% を占め、次いでアルケンによるものが 37%、アルカンによるものが 17% を占める形となった。結果として、最大

オゾン生成量のうち各化合物群が占める割合について暖機始動の場合は新品の三元触媒を用いた試験と使用過程の三元触媒を用いた試験とで類似した傾向を示した。最大オゾン生成量は新品の三元触媒を用いた場合に比べて使用過程の三元触媒を用いた場合の方が 1.90 倍に増加する結果となった。三元触媒が新品から使用過程へと切り替わることで VOC の総排出量が 1.94 倍に増加したことを考慮すると、VOC の増加量と同等の比率で最大オゾン生成量が増加したといえる。

(iii) 冷機始動と暖機始動の差異

4.4 の (iii) と同様、冷機始動時の最大オゾン生成量から暖機始動時の最大オゾン生成量を引いて減算することで、1 回の冷機始動 (JC08 モード) における最大オゾン生成量の増分を求めた。

三元触媒が新品の場合、1 回の冷機始動 (JC08 モード) で生じる最大オゾン生成量は 592 mg-O₃であった。暖機始動の JC08 モード 1 km 走行あたりの最大オゾン生成量は 0.485 mg であり、仮に今回の試験車両が常に JC08 モードで走行するものと仮定すると、暖機始動運転で 1,220 km 走行した際に生じる最大オゾン生成量を 1 回の冷機始動で生成する可能性があるといえる。

三元触媒が使用過程の場合、1 回の冷機始動 (JC08) で生じる最大オゾン生成量は 1,148 mg であった。暖機始動の JC08 モード 1 km 走行あたりの最大オゾン生成量は 0.919 mg であり、仮に今回の試験車両が常に JC08 モードで走行するものと仮定すると、暖機始動運転で 1,250 km 走行した際に生じる最大オゾン生成量を 1 回の冷機始動で生成する可能性があるといえる。

自動車は一晩エンジンを停止させた状態にすれば次に運用するときは冷機始動から始まる。ガソリン車 1 台 1 日当たりの平均走行距離は 24.4 km であり [13]、仮に 1 週間に 1 日のみの運転だと仮定しても運転 1 回あたりの平均走行距離は 171 km となり、冷機始動時の VOC 排出が占めるオゾン生成への寄与が、暖機始動と比較しても非常に大きいといえる。

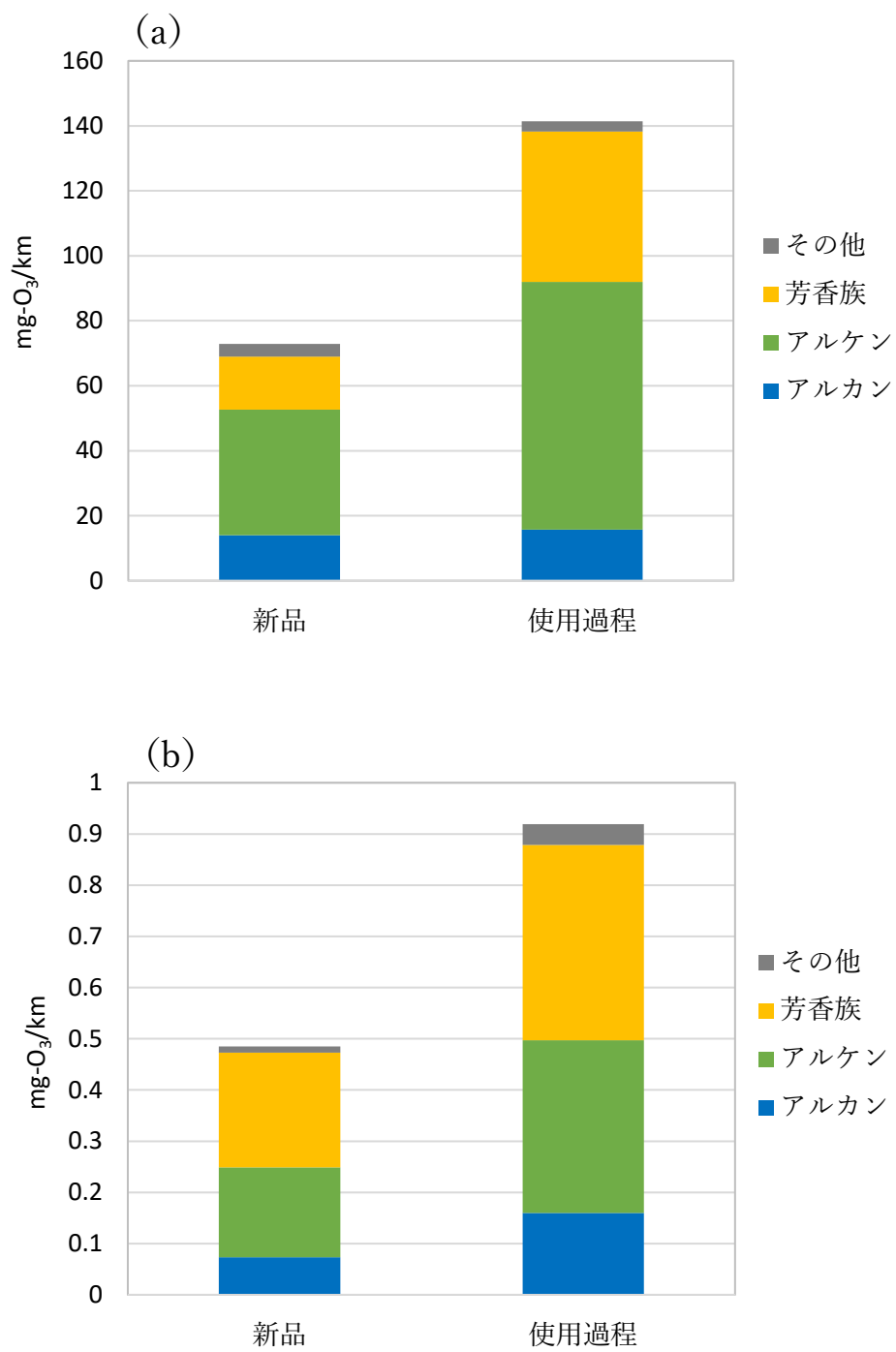


図 4-10 最大オゾン生成量 (a) JC08 冷機始動, (b) JC08 暖機始動

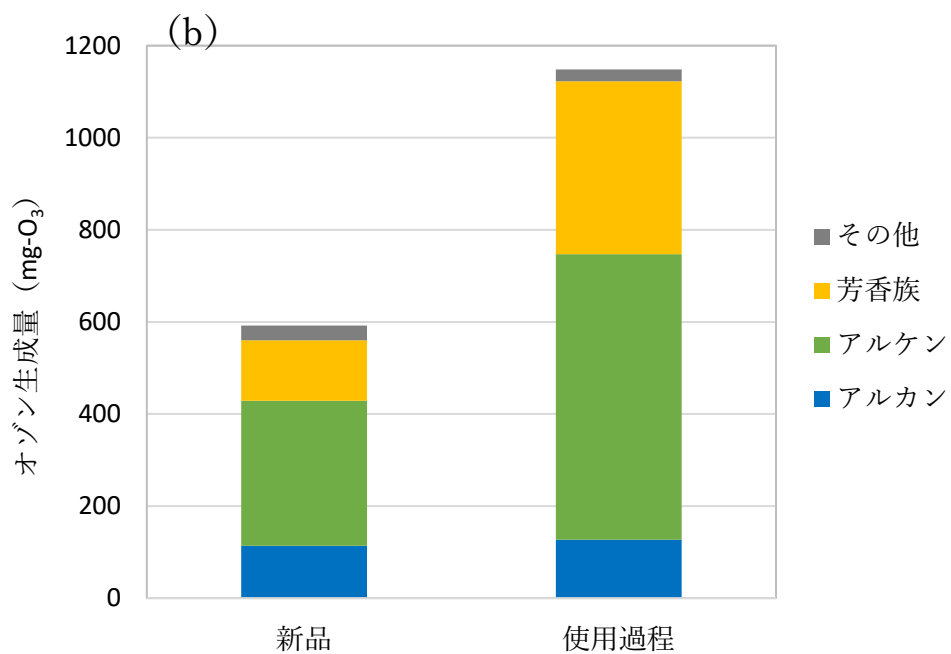
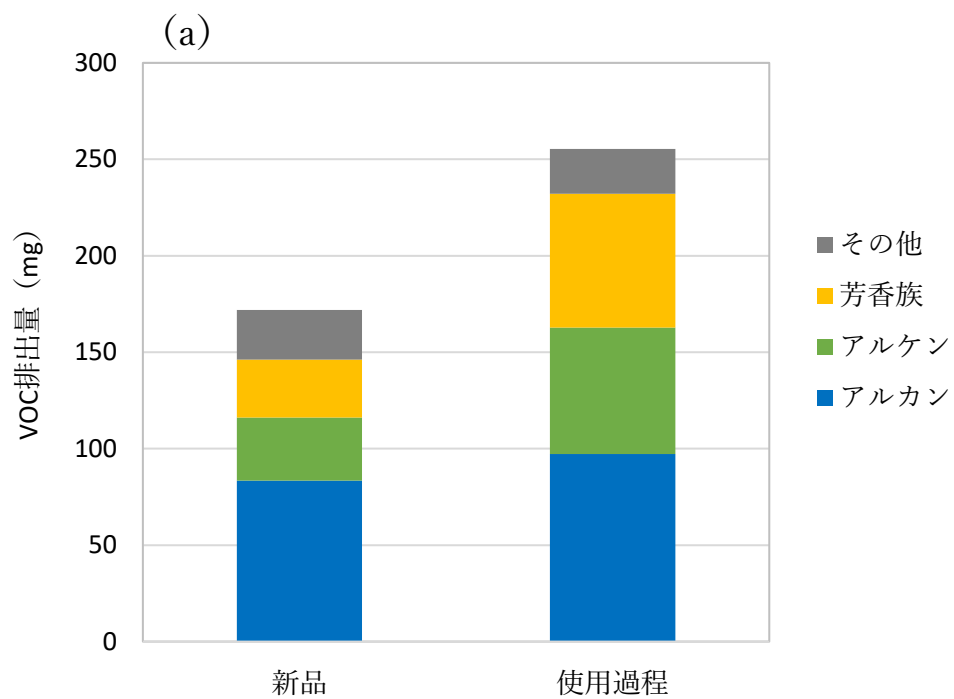


図 4-11 JC08 冷機始動における VOC 排出量(a)とオゾン生成量(b)の増分

4.6 各走行パターンの結果

使用過程の三元触媒と新品の三元触媒の浄化性能の違いを明らかにするため、東京都実走行パターン No.2, No.5, No.8, No.10（全て暖機始動）から得られたデータをもとに THC、CO、NO_xそれぞれの排出係数と平均車速との関係をグラフにしたものを図 4-12(a)～(c)に示す。

平均車速によって三元触媒の浄化性能の低下の度合が異なることが確認された。特に低速運転の東京都 No.2（平均車速: 8.37 km/h）では新品の三元触媒と使用過程の三元触媒の間で、三元触媒を通して酸化される炭化水素（HC）と一酸化炭素（CO）の排出係数に大きな差異が確認された。反対に三元触媒を通して還元される窒素酸化物（NO_x）は東京都 No.8（平均車速: 28.55 km/h）において新品の三元触媒と使用過程の三元触媒の間で排出係数に大きな差異が生じたことが確認された。

前述の THC の総排出量の試算において [8]、触媒劣化を考慮した排出量の補正は、車種ごとの平均積算走行距離と積算走行距離ごとの劣化補正係数を用いて計算しており、平均車速は考慮されていない。より正確な劣化補正を行うためには上記で述べたように平均車速や加速度の違いによる劣化前後の排出係数の違いを考慮する必要があると思われる。

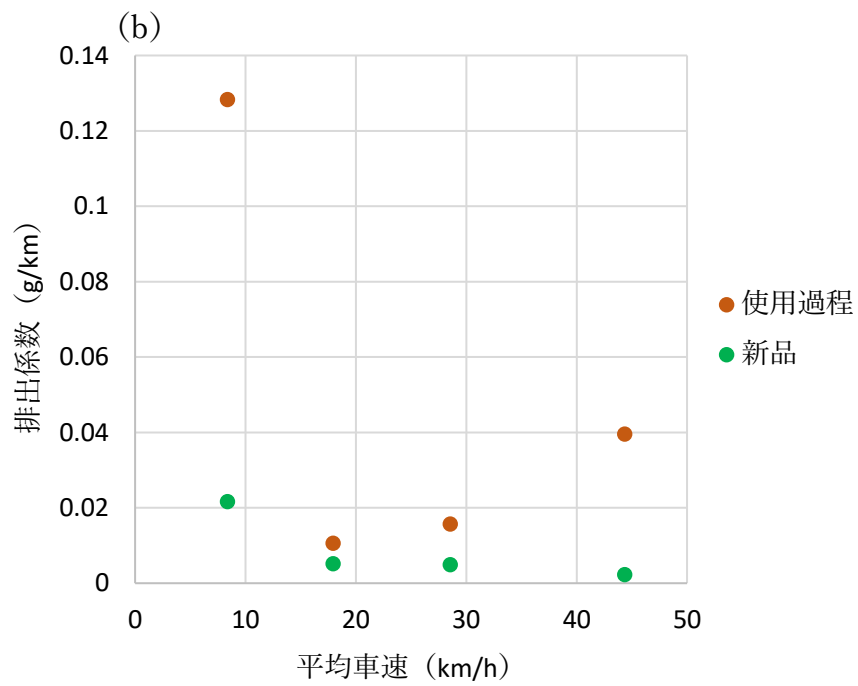
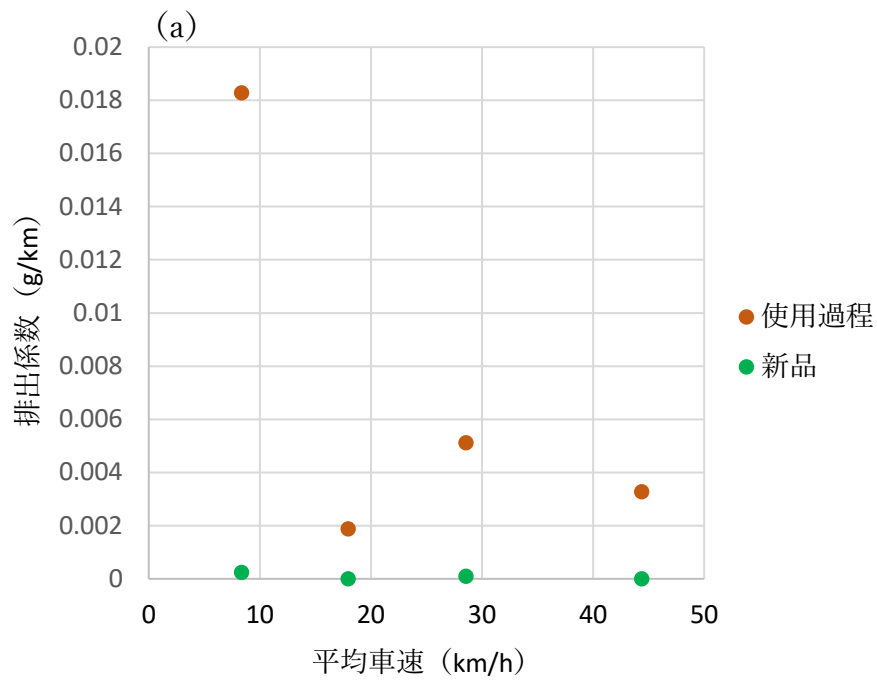


図 4-12 平均車速と排出係数の関係 (a) HC, (b) CO

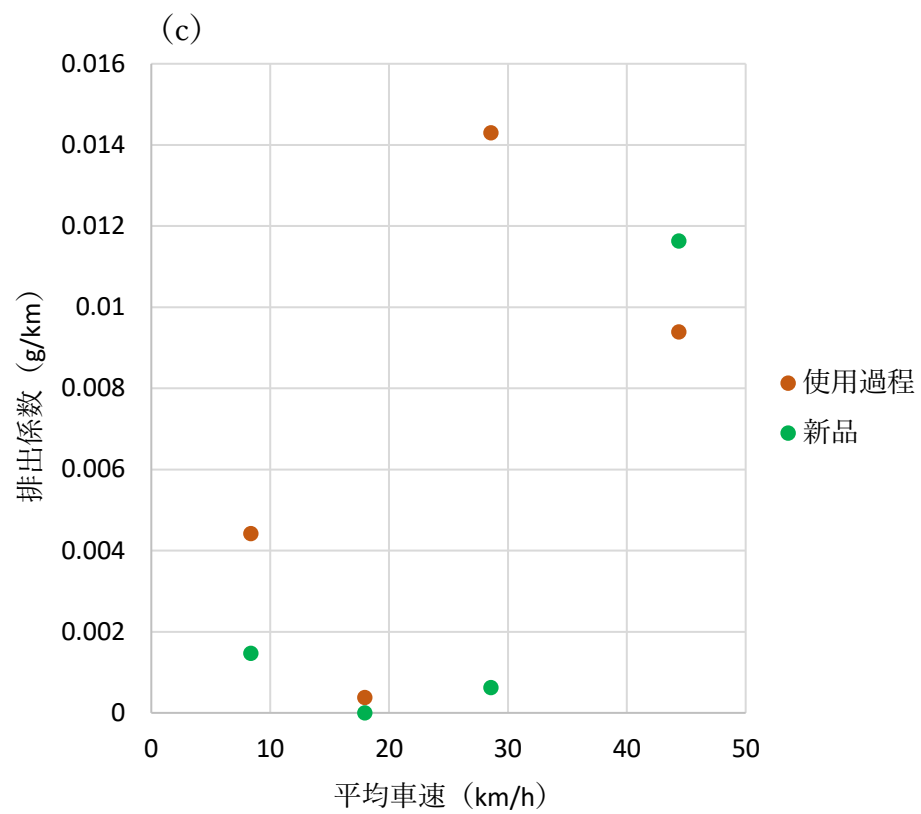


図 4-12 平均車速と排出係数の関係 (c) NO_x

6 結言

本研究では自動車排出ガスの浄化装置として用いられておる三元触媒に着目し、三元触媒劣化前後でのガソリン車の排出ガスに含まれる VOC の測定試験を行い、TOF-MS を用いて VOC 濃度の経時計測を、GC/MS を用いて排出係数および最大オゾン生成量の算出を行うことで、三元触媒の劣化にともなう排出特性の変化を調べた。

TOF-MS の計測結果から、使用過程の三元触媒を用いた冷機始動試験の際、芳香族化合物（アルキルベンゼン）が数十秒遅れて排出されることが確認された。沸点の高いアルキルベンゼンが冷えた三元触媒と接触することで冷却され凝縮し液状となって三元触媒に吸着したことが原因であると考えられる。新品の三元触媒を用いた試験では芳香族の排出時間に大きな遅れが生じることはなかった。GC/MS の結果より、触媒劣化に伴って芳香族の排出量が大きく増加したことが確認されており、その芳香族の排出量の差が異なる排出動態につながったものであると考えられる。このように、TOF-MS による排出ガス中の VOC 濃度経時測定の結果と GC/MS 測定による VOC 排出量の算出結果を合わせることで、自動車排出ガス中の VOC 排出挙動に対して理解を深めることができることが示唆された。

GC/MS の測定結果から、各条件での VOC の排出量および最大オゾン生成量の算出を行った。

冷機始動の際、三元触媒の劣化にともない、VOC の排出量の増加率より高い割合で最大オゾン生成量が増加したことが確認された。不飽和結合を有するアルケンや芳香族は三元触媒によって浄化されやすく、同時にオゾン生成能が比較的高いことが知られている。三元触媒の劣化によってそのアルケンや芳香族の排出量に大きな差が生じたことが、VOC の排出量の増加率より高い割合で最大オゾン生成量が増加したことの要因であると考えられる。

冷機始動の際に排出される VOC による最大オゾン生成量は暖機始動で排出される VOC による最大オゾン生成量と比較して非常に多く、三元触媒の劣化によって冷機始動と暖機始動の際の VOC 排出に伴う最大オゾン生成量の差分はより大きなものとなった。

自動車排出ガスによる大気環境問題を議論するうえでは、三元触媒劣化の影響を考慮し、VOC の成分ごとの排出特性の理解を深めていく必要があると考える。

7 今後の展望

使用した TOF-MS の検出感度を向上させ、数 ppb レベルの VOC を検出できるようにすることで冷機始動時の VOC の排出動態だけでなく暖機始動時の VOC の排出動態も測定できるようになるものと思われる。また、今回の試験では検出感度の問題により 5 秒間積算したシグナルの平均値を用いることでシグナルノイズ比を改善することを選択したため、1 秒ごとに測定・記録した FID や温度センサと比べて時間分解能が低くなっていた。イオン化する際のレーザービームがサンプルガスにきちんと照射されるように調整すること、それに合わせた各電極の電圧調整を行い、検出感度を向上させることができれば、それにとまって時間分解能も向上することが見込まれる。

今回試験に用いた自動車はポート噴射式のガソリン車であったが、前述した通り、近年は直噴式のガソリン車が増加する傾向にあり、2014 年は全ガソリン乗用車のうち 13.9%を占めていた直噴式が 2020 年には 32.5%にまで増加すると予測されている [20]。直噴式はポート噴射と異なった排出特性を示すことが知られており、VOC の排出挙動についてもより詳細な実態解明が求められる。

8 謝辞

本論文は 2017 年 4 月から 2019 年 1 月にかけて行った研究成果をまとめたものです。修士課程の 2 年間の研究生生活・学生生活では、本当に多くの方々にお世話になりました。

まず研究生生活を通して指導教員である戸野倉教授には本当に何から何までお世話になりました。学部 4 年生のときに戸野倉研に配属されてから今日まで 4 年間、日頃のディスカッションから実験の指導、私生活のことに至るまで多くの指導・助言をいただきました。実験がなかなか上手くいかないときも先生がアドバイスしてくださることで問題が解決したことが多くありました。心からお礼申し上げます。

研究室の先輩であり、今回実験環境を提供してくださった東京都環境科学研究所職員である博士課程の秦様には、研究内容の相談をはじめ、実験の監督・補助や東京都環境科学研究所への紹介など数えきれないほど助けていただき、またたくさんのことを教えていただきました。大変感謝しております。

また、本研究の実験に際し、試験車の準備・運転や温度センサの取り付け・測定、三元触媒の交換など実験設備において多くの作業をしてくださり、また TOF-MS の調整・準備についてさまざまなアドバイスをしていただいた柳井様、GC/MS の解析を行ってくださった岡田様、自動車チームリーダーの陸田様をはじめ、私のことを受け入れ、実験環境を提供していただいた東京都環境科学研究所の皆様にも心より深く感謝しております。

研究の手伝いをしてくれた修士課程 1 年の能村君や私が B4 の頃から面倒を見てくださった博士課程 2 年の中川さんを始め、戸野倉研究室の学生の皆様には、ゼミでのディスカッションや日頃の何気ない雑談、イベント等を通して多くのことを勉強させていただき、また楽しく快適な研究室生活環境を提供していただきました。ありがとうございました。

また、居室が一緒だった同期の学生をはじめ、専攻の同期の仲間たちとは分野は違えども、同じ研究室の方とは視点の異なるモノの見方を教えてくれるなど、たくさんの刺激を頂きました。ありがとうございました。

副査の多部田茂教授には2度のディスカッションでお世話になり、研究に対して客観的でわかりやすいアドバイスをいただきました。この場を借りてお礼申し上げます。ありがとうございました。

最後に、これまで私の学生生活を様々な面で支えてくださった両親と大森美優さんに深く感謝いたします。

9 参考文献

1. 環境省, “光化学オキシダント調査検討会報告書”, (2017) (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 10 日.)
<http://www.env.go.jp/air/osen/oxidant/report-201703.pdf>
2. 井上和也, 吉門洋, 東野晴行, 安田龍介, “関東地方における夏期地表オゾン濃度の NO_x, VOC 排出量に対する感度の地理的分布 第 1 報 大小 2 種類の植物起源 VOC 排出量を入力した場合の数値シミュレーションによる推定”. 大気環境学会誌 45 巻 第 5 号 (2010) pp. 183-193
3. 国立環境研究所, “環境儀” 第 5 巻 (2002) (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 19 日.)
<https://www.nies.go.jp/kanko/kankyogi/05/5.pdf>
4. 国立環境研究所. 環境数値データベース. (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 10 日.)
<http://www.nies.go.jp/igreen/index.html>.
5. 環境省, “VOC のオゾン生成能調査”. (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 19 日.)
<http://www.env.go.jp/council/former2013/07air/y075-04/mat03-2.pdf>.
6. 内田里沙, “ガソリン自動車からの燃料蒸発ガスの排出”. (オンライン) 2016 年 9 月 2 日. (引用日: 2019 年 1 月 11 日.) http://www.jari.or.jp/Portals/0/resource/JRJ_q/JRJ20160902_q.pdf.
7. 国立環境研究所, “都市域における VOC の動態解明と大気質に及ぼす影響評価に関する研究”. (2001)(オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 19 日.)
<https://www.nies.go.jp/kanko/tokubetu/pdf/sr42.pdf>
8. 環境省. “自動車に係る排出量 (ホットスタート、コールドスタート時の増分、燃料蒸発ガス、サブエンジン式機器)”. PRTR インフォメーション広場. (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 21 日.) <http://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH28/syosai/11.pdf>.
9. T. Akihide, “Current State and Future Trend on Catalysts for the Automotive Exhaust Gas Purification”. Journal of the Combustion Society of Japan Vol. 52 No. 162 (2010) pp. 198-205
10. M. Ozawa, M. Kimura, H. Sobukawa, K. Yokota, “Highly Thermal-resistant Three-way Catalyst”. 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 27 No. 3 (1992. 9)

11. P. Lucena, J. M. Vadillo, J. J. Laserna, “Compositional Mapping of Poisoning Elements in Automobile Three-way Catalytic Converters by Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry”. *Applied Spectroscopy* Vol. 55, Issue 3 (2001) pp. 267-272
12. K. Tanabashi, R. Sato, M. Ogawa, K. Iwachido. “Catalytic Technologies for the Suppression of Phosphorus Poisoning on the Three-way Catalysts”.自動車技術会論文集 Vol. 49 No.6 (2018) pp. 1217-1222
13. 環境省. 自動車に係る排出量. (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 11 日.)
<https://www.env.go.jp/chemi/prtr/result/todokedegaiH27/suikai/sanko11.pdf>.
14. H. Suzuki, K. Yamaguchi, “Fuel Consumption and Emission Performance in Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedure”. 自動車技術会論文集 Vol. 47, No.4 (2016) pp. 973-978
15. 環境省. 自動車排出ガス専門委員会 (第 53 回) 議事録 (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 11 日.)
<https://www.env.go.jp/council/07air-noise/y072-53b.html>
16. 村山正, 常本秀幸, “自動車エンジン工学”. 東京電機大学出版局, 2009.
17. 国土交通省 九州運輸局, “燃料別等自動車保有台数 (平成 30 年 11 月分)” (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 22 日)
<http://www.tb.mlit.go.jp/kyushu/content/nennryoubetu3011.pdf>
18. 自動車検査登録情報協会, “車種別の平均使用年数推移表 (平成 30 年)”. わが国の自動車保有動向. (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 22 日.)
<https://www.airia.or.jp/publish/file/r5c6pv000000m20m-att/r5c6pv000000m211.pdf>.
19. K. Tonokura, N. Kannno, Y. Yamamoto, H. Yamada. “Development of a compact laser-based single photon ionization time-of-flight mass spectrometer”. *International Journal of Mass Spectrometry* 290(2010) pp. 9-13

20. 環境省. “ガソリン直噴車の PM 規制導入について (経過報告)”. 自動車排出ガス専門委員会 (第 58 回) 議事次第・配布資料. (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 22 日.)
<https://www.env.go.jp/council/07air-noise/y072-58/mat04.pdf>.
21. RAE Systems. “A GUIDELINE FOR PID INSTRUMENT RESPONSE”. (オンライン) (引用日: 2019 年 2 月 19 日.)
https://www.raesystems.com/sites/default/files/content/resources/Technical-Note-106_A-Guideline-for-Pid-Instrument-Response_0.pdf.
22. T. Baroth, A. Drochner, H. Vogel, M. Votsmeier. “Effect of Diverse Hydrocarbons on the Cold Start Behavior of Three-way Catalysts”. *Top Catal* 60 (2017) pp. 278-282
23. S. Kubo, “Formation and Emission Characteristics of Unburned Hydrocarbons. During Cold Start of a Spark-Ignited Engine System”. 豊田研究所 R&D レビュー Vol. 30, No. 2 (1995) pp. 23-33
24. SB. Kang, SB. Nam, BK. Cho, I-S. Nam, CH. Kim, SH. Oh, “Effect of speciated HCs on the performance of modern commercial TWCs”. *Catalysis Today* 231 (2014) pp.3-14
25. EPA, “TABLES OF MAXIMUM INCREMENTAL REACTIVITY (MiR) VALUES”. (オンライン) (引用日: 2019 年 1 月 20 日.)
<https://www3.epa.gov/region9/CA-Air-SIP/California%20Code%20of%20Regulations/Title%2017,%20Division%203,%20Chapter%201,%20Subchapter%208.6,%20Article%201,%20Sections%2094700%20-%2094701.pdf>.